

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP2004/013137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/38

According to international Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)

IPC 7 C08G C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	US 5 739 246 A (GRAIVER ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) Claim 1 -----	1
A	US 6 121 404 A (LILES) 19 September 2000 (2000-09-19) Claim 1 -----	1

D Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

'A' document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2005

Date of mailing of the international search report

03/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent (family members)

International Application No

PCT/EP2004/013137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5739246	A	14-04-1998	NONE
US 6121404	A	19-09-2000	NONE

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Inten 12 Biles Aktenzeichen

PCT/EP2004/013137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie"	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
A	US 5 739 246 A (GRAIVER ET AL) 14. April 1998 (1998-04-14) Anspruch 1	1
A	US 6 121 404 A (LILES) 19. September 2000 (2000-09-19) Anspruch 1	1

D Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV RIJSWIJK
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz , J.C.

INTERNATIONALEFÄECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internat'l. des Aktenzeichen

PCT/EP2004/013137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5739246	A	14-04-1998	KEINE
US 6121404	A	19-09-2000	KEINE

Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen und deren Verwendung.

Aldehyde und Ketone finden in der Organischen Chemie vielfach
Verwendung und sind wichtige Vorstufen bei der Synthese von
10 z.B. Heterocyclen, Duft- und Farbstoffen. In der Siliciumorganischen Chemie dagegen spielen Aldehyd- und Ketonfunktionen trotz ihres überaus interessanten Reaktionsprofils nur eine untergeordnete Rolle. Ursache hierfür ist das Fehlen eines geeigneten Syntheseweges, welcher die
15 Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen auf einfache und rasche Weise und mit hohen Ausbeuten erlaubt.

Bislang sind nur drei Verfahren zur Darstellung von Aldehyd-
20 und Ketonfunktionellen Siloxanen bekannt:

FR 1.531.637 A beschreibt die Platin-katalysierte Addition von Olefinen mit verkappter Aldehyd- oder Ketonfunktion, wie z. B. 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien, 2-Trimethylsiloxy-4-methyl-1,3-
25 butadien oder 4-Trimethylsiloxy-2-methyl-1,3-butadien, an hydridofunktionelle Organosiliciumverbindungen und anschließenden Hydrolyseschritt zur Freisetzung der Carbonylfunktion. Demgegenüber wird in FR 1.224.081 A und US 2,803,637 A die Hydrosilylierung aliphatisch ungesättigter
30 Aldehydacetale mit anschließender, saurer Acetalspaltung beansprucht. Hierfür geeignete Edukte sind beispielsweise Acroleindimethylacetal, Acroleindiethylacetal, Methacroleindiacetat, Undecenylldiethylacetal, Octadecenylldiethylacetal, Ketendiethylacetal, 3-Cyclohexene-1-
35 carboxaldehyd-diethylacetal, 5-Norbornen-2-carboxyaldehyd-

diethylacetal oder Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carboxaldehyd-
diethylacetal. Den Prozessen ist gemeinsam, dass die

gewünschten Produkte über mehrere Stufen nur in mäßiger
Ausbeute zugänglich sind, wobei sich insbesondere der

5 Hydrolyseschritt aufgrund des heterogenen Systems langwierig
und meist äußerst problematisch gestaltet. Darüber hinaus ist
die Anzahl der großtechnisch auf diesem Wege zugänglichen
Aldehyd- oder Ketonsubstituenten durch die begrenzte
kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter Acetale stark
10 eingeschränkt.

Polyorganosiloxane mit 1-Formyl-ethyl- bzw. 2-Formyl-ethyl-
Gruppen sind nach EP 392 948 A1, EP 402 274 A1 und US 5,021,601
A durch Hydroformylierung der entsprechenden vinylfunktionellen

15 Organosiliciumverbindungen zugänglich. Die in DE 36 32 869 A1
als Intermediate verwendeten Polysiloxane, welche mit
Formylgruppen substituierte Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-
derivat-Gruppen enthalten, werden nach dem prinzipiell gleichen
Verfahren erhalten. Nachteil des Hydroformylierungs-Prozesses

20 ist, dass die Konvertierung der Olefingruppen erst bei hohem
Druck und hoher Temperatur gelingt, und zudem eine quantitative
Umsatzung nur sehr aufwendig zu realisieren ist. Üblicherweise
werden derartige Synthesen daher im Autoklaven bei einem
Überdruck von 20 bis 200 bar und einer Temperatur von 100-150°C
25 durchgeführt, was spezielle Apparaturen und Kenntnisse im
Umgang mit den gasförmigen Reaktanden CO und H₂ erfordert.
Darüber hinaus ist auch hier die Anzahl der auf diesem Wege
zugänglichen Aldehyd- oder Ketonsubstituenten begrenzt.

30 US 2,947,770 A und US 5,739,246 A beschreiben ein Verfahren zur
Herstellung carbonylfunktionaler Siloxane über die Ozonolyse
alkenylfunktionalisierter Organosiliciumverbindungen und
anschließende reduktive Spaltung des gebildeten Ozonids.
Besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Ozonolyse
35 von Doppelbindungen zum Abbau des ungesättigten

Kohlenstoffgerüsts und damit zum Verlust von mindestens einer Kohlenstoffeinheit führt. Weiterhin stehen die Vielzahl der bei der Ozonolyse gebildeten Nebenprodukte, die Kosten für die Erzeugung bzw. die Handhabung von Ozon sowie die Festlegung auf
5 wenige geeignete Ausgangsverbindungen einer breiten Anwendbarkeit dieses Verfahrens in technischem Maßstab entgegen.

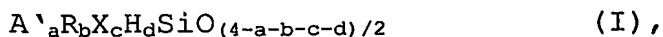
Es bestand die Aufgabe ein kostengünstiges und selektives
10 Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, mit welchem auch Organosiliciumverbindungen mit empfindlichen Aldehyd- und Ketongruppen in großem Maßstab dargestellt werden können, und welches den stets steigenden Anforderungen in der Technik
15 hinsichtlich Raum-Zeit-Ausbeute und universelle Anwendbarkeit genügt. Diese Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von
20 Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Oxidation einer Carbinolreste-aufweisenden Organosiliciumverbindung mit Hilfe eines Mediators ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen NO-, NOH- und
25
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{OH} \\ | \end{array}$$
-haltigen Verbindungen und eines Oxidationsmittels.

Für die Oxidation sind prinzipiell alle Organosiliciumverbindungen geeignet, sofern sie primäre oder
30 sekundäre Carbinolgruppen tragen.

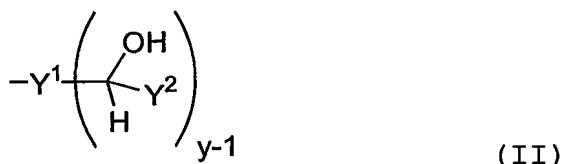
Vorzugsweise handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, Carbinolreste-aufweisenden

Organosiliciumverbindungen um Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel



5

wobei A' gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel



10 bedeutet,

Y¹ einen zwei- oder mehrwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

15 Y² ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten, organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

y entsprechend der Wertigkeit von Rest Y¹ ≥ 2 ist,

20 R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, X gleich oder verschieden sein kann und ein Chloratom, ein Rest der Formel -OR¹ mit R¹ gleich Wasserstoffatom oder25 Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch Einheiten - C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR¹-, -O-C(O)O-, -O-C(O)NR¹-, -NR¹-C(O)-30 NR¹-, -NR¹-, -(NR¹)₂⁺-, -O-, -S-, =N- unterbrochen und mit Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder die Gruppe A' bedeutet,

a 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, ist

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

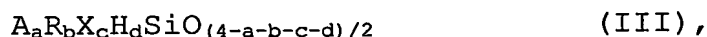
c 0, 1, 2 oder 3 ist, und

d 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, ist,

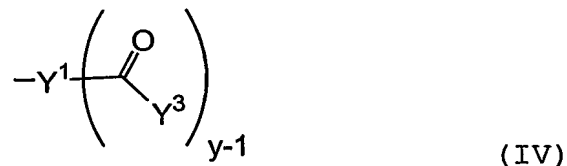
- 5 mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c+d \leq 4$ ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (I) pro Molekül mindestens einen Rest A' aufweisen.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen,

- 10 Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen handelt es sich um Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel



- 15 wobei A gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel



- 20 bedeutet,

Y^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, und

- 25 Y^1 , R, X, a, b, c, d und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

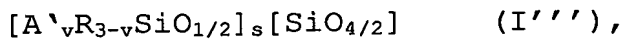
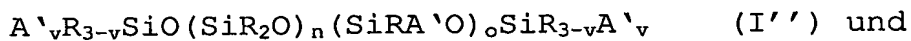
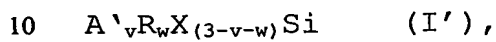
mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c+d \leq 4$ ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (III) pro Molekül mindestens einen Rest A aufweisen.

30

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten bzw. erhaltenen Organosiliciumverbindungen kann es sich sowohl um Silane handeln, d.h. Verbindungen der Formel (I) mit $a+b+c+d=4$,

als auch um Siloxane oder Siloxan-Harze handeln, d.h.
Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) mit $a+b+c+d \leq 3$,
wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung von dem Begriff
Siloxan sowohl polymere, oligomere wie auch dimere
5 Organopolysiloxane mitumfasst werden sollen.

Bevorzugt werden als Carbinolreste-aufweisende
Organosiliciumverbindungen solche der Formel



15

wobei A' , R und X die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist
 w 0, 1, 2 oder 3 ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

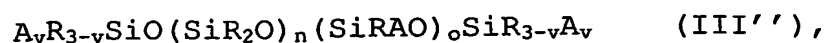
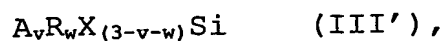
20 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500,
ist,

s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4 bis 4,
annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten $[A'_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$ pro Q-
Einheit $[SiO_{4/2}]$ im Organosiliconharz beschreibt,

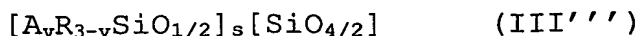
25 mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A'
enthalten,
eingesetzt.

Bevorzugt werden daher als Carbonylreste-aufweisende

30 Organosiliciumverbindungen solche der Formel



35



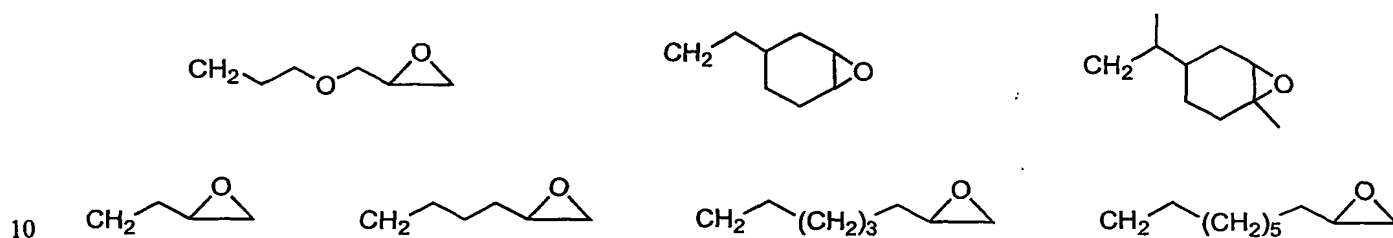
wobei A, R, X, v, w, n, o und s die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

- 5 mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten,
erhalten.

Beispiele für Rest R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
10 n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-,
tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pen-
tylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der
n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylres-
te, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-
15 Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie
der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest;
Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,
Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie
der Vinyl-, 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest; Arylreste, wie
20 der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest;
Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und
Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α -
und der β -Phenylethylrest.

- 25 Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie
der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-
isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylres-
te, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, Aminoalkylreste, wie
der Aminopropyl-, Aminoethylaminopropyl-, Cyclohexylaminopro-
30 pyl-, Dimethylaminopropyl- oder Diethylaminopropylrest, sowie
acetylierte oder durch Michael-analoge Reaktion mit
(Meth)Acrylestern alkylierte Aminoalkylreste,
Hydroxyfunktionelle Reste, wie die von prim., sek. oder tert.
Alkoholen, wie z.B. der 3-Hydroxypropyl- und 4-
35 Hydroxybutylrest, oder wie die aromatischer Alkohole, wie z.B.

der Phenol- oder Eugenolrest, mercaptofunktionelle Reste, wie der 3-Mercaptopropylrest, carbonsäurefunktionelle Reste sowie deren Derivate oder Salze, wie der Essigsäure-, 3-Carboxypropyl-, 4-Carboxy-butyl-, 10-Carboxy-decyl-, 3-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-2-yl)-propyl-, 3-(Ethan-1,2-dicarbonsäure)-propyl-, 3-Acryloxypropyl-, 3-Methacryloxypropyl- oder Undecensilylesterrest, epoxyfunktionelle Reste der Gruppe bestehend aus



carbonylfunktionelle Reste wie der Propionaldehydrest, polyalkylenoxidfunktionelle Reste, wie z.B.

- 15 Alkylpolyalkylenoxidreste wie der Ethylenpolyalkylenoxidrest und der Propylenpolyalkylenoxidrest, phosphonاتفunktionelle Reste, wie z.B. Phosphonatoalkylreste, silalactonfunktionelle Reste, sowie glykosidfunktionelle Reste, wie z. B. solche, bei denen der Glykosidrest, der aus 1 bis 10 Monosaccharideinheiten
- 20 aufgebaut sein kann, über einen Alkylen- oder Oxyalkylenspacer gebunden ist, wie beispielsweise in EP-B 612 759 offenbart.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um gegebenenfalls mit Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carboxy- oder

25 Epoxygruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), wobei der Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, n-Propyl-, n-Octyl-, n-Dodecyl-, n-Octadecyl- und Phenylrest besonders bevorzugt sind.

- 30 Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxane handelt, haben mindestens

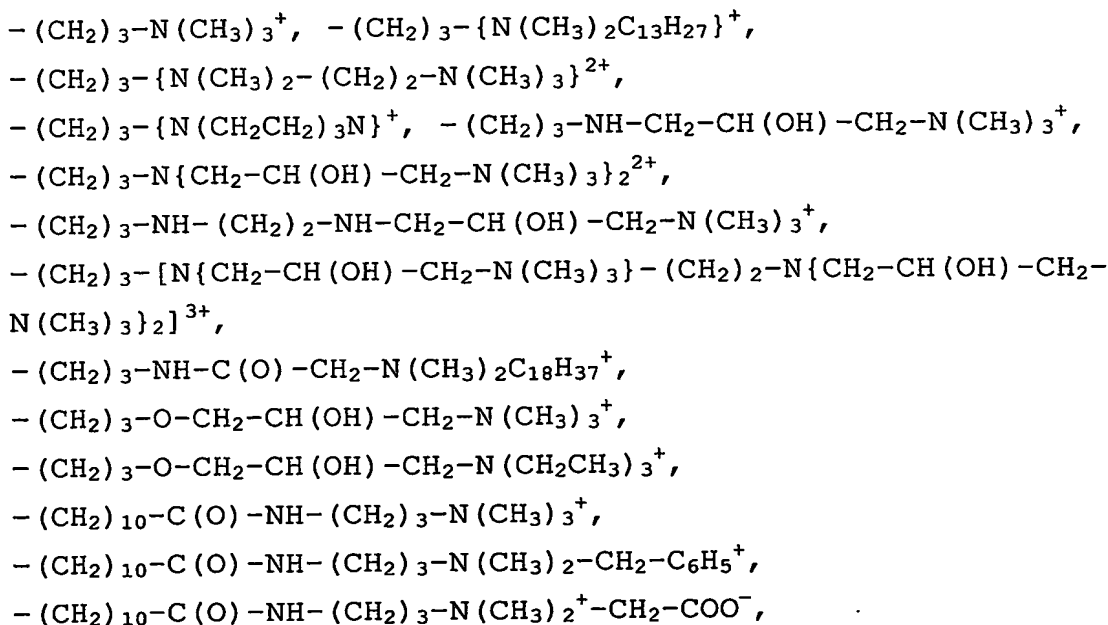
50%, besonders bevorzugt mindestens 90%, aller Reste R die Bedeutung von Methyl- oder Phenylresten.

Beispiele für Reste R^1 sind die für Rest R angegebenen Beispiele. Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), der mit Amino- oder Hydroxygruppen substituiert sein kann, wobei Wasserstoffatom, der Methyl-, Ethyl-, Propyl und Butylrest besonders bevorzugt sind.

10

Beispiele für Rest X sind Chloratom, die OH-Gruppe, Alkoxyreste, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, 1-Butoxy-, 2-Butoxy, 1-Pentyloxy, 1-Hexyloxy-, 1-Octyloxy-, 2-Octyloxy-, i-Octyloxy-, 1-Decyloxy-, 1-Dodecyloxy-, Myristyloxy-, Cetyloxy- oder Stearyloxyrest, Quatfunktionelle Reste, wie

15

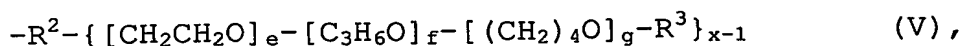


30

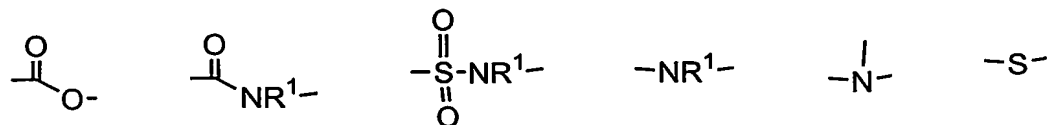
einschließlich der zur Kompensation der kationischen Ladung notwendigen Anionen, sowie die für Rest R genannten Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest X um Chloratom, den Rest A',
35 den Rest $-\text{OR}^1$ mit R^1 gleich der obengenannten Bedeutung, einen

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^1-$, $-O-C(O)O-$, $-O-C(O)NR^1-$, $-NR^1-C(O)-NR^1-$, $-NR^1-$, $-(NR^1_2)^+-$, $-O-$, $-S-$, $=N-$ unterbrochen und mit Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein
 5 kann, oder einen Rest der allgemeinen Formel



10 wobei R^2 einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen organischen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Einheiten $-O-$, $-NR^1-$, $-(NR^1_2)^+-$ unterbrochen sein kann und der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln



15

substituiert ist, x entsprechend der Wertigkeit von Rest R^2 2, 3 oder 4 ist, R^3 ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit einer Gruppe $-C(O)-$, $-NR^1-$, $-NR^1_2$ oder $-(NR^1_2)^+-$

20 substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) darstellt, und e, f, g jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1-200 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe $e+f+g \geq 1$ ist.

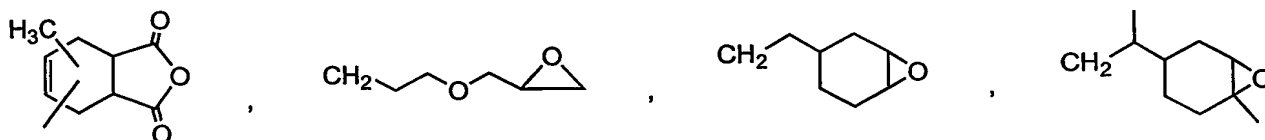
25 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest X um Chloratom, den Rest A', den Hydroxy-, den Methoxy- und den Ethoxyrest, den Vinylrest, einen organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) ausgewählt aus der Gruppe:

- aliphatischer Kohlenwasserstoffrest
- 30 - aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest
- Carbinolfunktioneller Rest
- Carboxy- oder Anhydridfunktioneller Rest
- epoxyfunktioneller Rest

- amidierter aminofunktioneller Rest
 - Kohlenwasserstoffrest mit quartärer Stickstoffgruppe
 oder einen Rest der allgemeinen Formel (V).

- 5 Insbesondere bevorzugt sind Reste X gleich Chloratom, Rest A',
 Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest, Vinylrest, Methyl-, Ethyl-,
 n-Propyl-, n-Octyl-, n-Dodecyl- oder n-Octadecylrest,
 Phenylrest, 2-Methyl-2-phenyl-ethyl-rest, 3-Hydroxypropylrest,
 3-Hydroxy-3-methyl-1-butenylrest, 3-(*ortho*-Hydroxyphenyl)-
 10 propylrest, Eugenolrest, 2-Carboxy-ethyl-, 3-Carboxy-propyl-,
 4-Carboxy-butyl-, 10-Carboxy-decyl-, 3-(2,5-Dioxotetra-
 hydrofuran-yl)-propyl-, 3-(Ethan-1,2-dicarbonsäure)-propyl-,
 3-Acryloxy-propyl-, 3-Methacryloxy-propyl- oder
 Undecensäuretrimethylsilylesterrest,

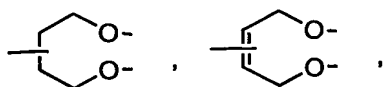
15



- (CH₂)₃-NH-C(O)-CH₃, - (CH₂)₃-N(*cyclo*-C₆H₁₁)-C(O)-CH₃,
 - (CH₂)₃-N{C(O)-CH₃}- (CH₂)₃-NH-C(O)-CH₃, oder Rest der allgemeinen
 20 Formel (V).

Beispiele für Rest R² sind

- (CH₂)₂-O-, - (CH₂)₃-O-, - (CH=CH)-CH₂-O-,

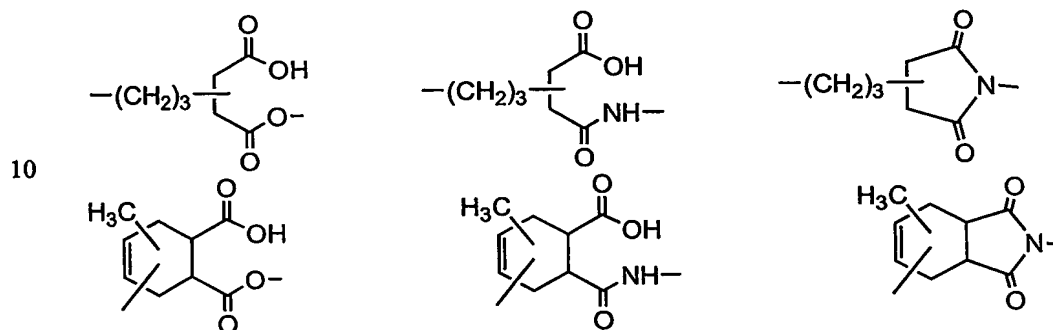


25

- (CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, - (CH₂)₃-O-C(O)-(CH₂)₂-NH-,
 - (CH₂)₃-NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-}₂,
 - (CH₂)₃-N(*cyclo*-C₆H₁₁)-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-,
 - (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-,
 30 - (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-}₂,
 - (CH₂)₃-N{CH₂-CH(OH)-CH₂-O-}- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-,
 - (CH₂)₃-N{CH₂-CH(OH)-CH₂-O-}- (CH₂)₃-N{-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-}₂,
 - (CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-O-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-O-}₂,

- (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-N{CH₂-C(O)-O-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-O-,
- 5 - (CH₂)₃-N{CH₂-C(O)-O-}-(CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-NH-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- 10 - (CH₂)₃-N{CH₂-C(O)-NH-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-N{CH₂-C(O)-NH-}-(CH₂)₃-N{-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-O-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-CH₂-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-}₂,
- 15 - (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH₂-C(O)-O-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH₂-C(O)-O-}-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-O-}₂,
- 20 - (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-}-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-O-}₂,
- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-NH-, - (CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- 25 - (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-CH₂-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-N{-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-}₂,
- (CH₂)₃-N(cyclo-C₆H₁₁)-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-NH-,
- 30 - (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH₂-C(O)-NH-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-N{CH₂-CH₂-C(O)-NH-}-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH₂-C(O)-NH-}₂,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-,
- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-N{-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-}₂,
- 35 - (CH₂)₃-N{CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-}-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH(CH₃)-C(O)-NH-,

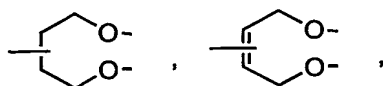
- $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,
 $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,
 $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,
5 $-(CH_2)_2-C(O)-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,
 $-(CH_2)_3-C(O)-O-$, $-(CH_2)_{10}-C(O)-O-$,
 $-(CH_2)_2-C(O)-NH-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-C(O)-NH-$,
 $-(CH_2)_{10}-C(O)-NH-$,



Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um

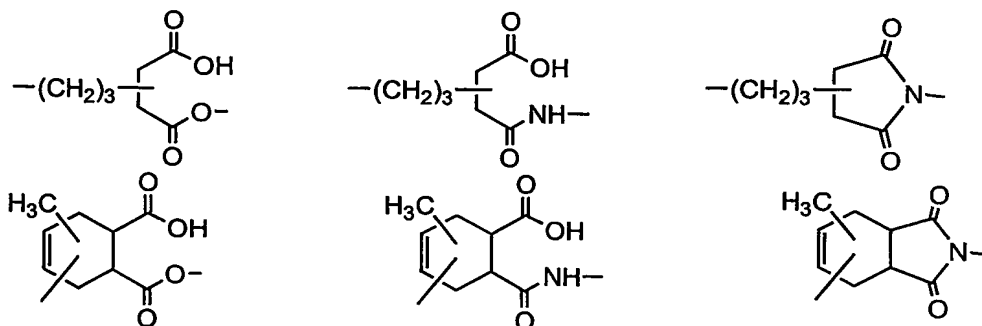
- $-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH=CH)-CH_2-O-$,

15



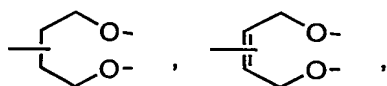
- $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,
20 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,
25 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,
30 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

- $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}\{-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\}_2$,
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,
 5 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,
 $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,

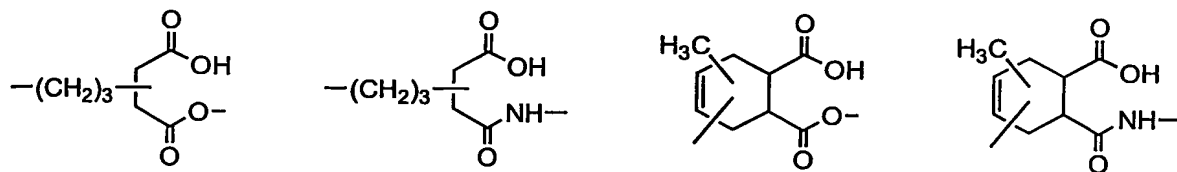


10

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$, $-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-\text{O}-$,

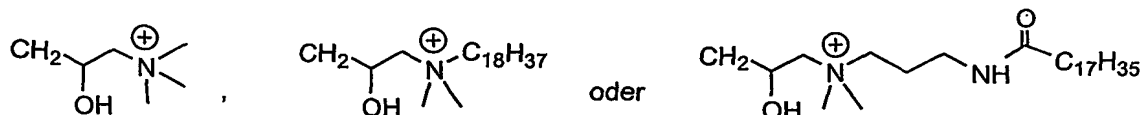


- 15 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,
 $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,
 20 $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,



- 25 Beispiele für Rest R^3 sind Wasserstoffatom, Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 1-Octyl-, 2-Octyl-, i-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest, Acylreste, wie der Formyl-,

Acetyl-, Acryloyl- oder Methacryloylrest, oder Quatfunktionelle Reste, wie die Reste



5

Bevorzugte Reste R^3 sind Wasserstoffatom, der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 1-Octyl-, 2-Octyl-, i-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest, der Formyl-, Acetyl- oder Acryloylrest, wobei Wasserstoffatom, der Methylrest, der 1-Butylrest, der Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest sowie der Acetyl- oder Acryloylrest besonders bevorzugt sind.

10

Beispiele für Rest Y^1 sind Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, Propylen-, 2-Methyl-propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, Heptylen-, Octylen-, Nonylen-, Undecylen- und Heptadecylenrest; cyclische und polycyclische Alkylenreste, wie z. B. der Cyclohexylen-, Methylcyclohexylen-, Dimethylcyclohexylen- und Norbornylenrest; ungesättigte Alkylenreste, wie der Ethenylen-, 1-Propenylen-, 1-Butenylen- und 2-Butenylenrest; ether- und polyetherfunktionelle Alkylenreste; veresterte und amidierte Hydroxyalkylen-, Mercaptoalkylen- und Aminoalkylenreste; sowie Alkylenreste, welche durch eine Kohlensäurederivatgruppe, wie Kohlensäureester-, Urethan- oder Harnstoffgruppe, unterbrochen sind.

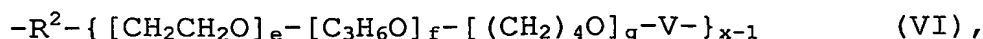
20

25

Bevorzugt handelt es sich bei Rest Y^1 um einen zwei- oder mehrwertigen, vorzugsweise zwei bis zehnwertigen, bevorzugt zwei bis vierwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{N}-$ unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercapto-

30

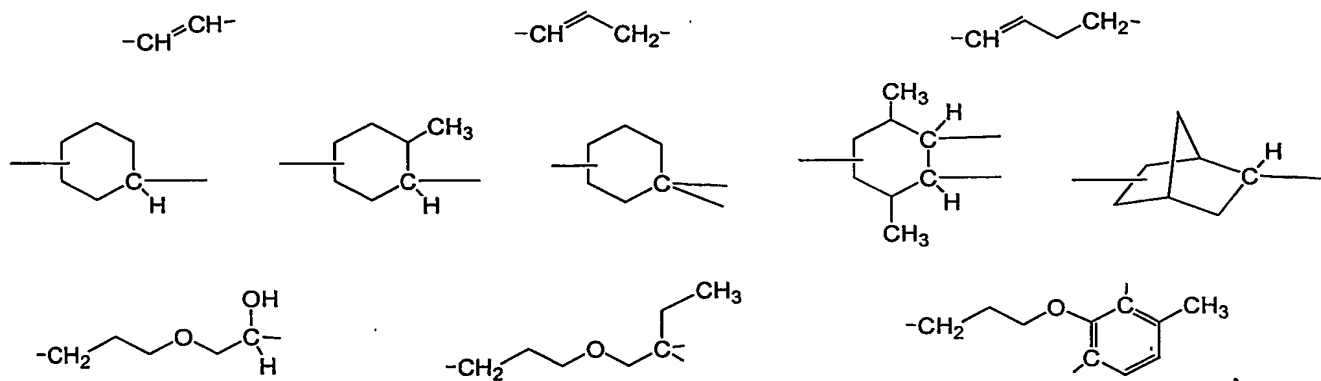
alkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder um einen Rest der Formel



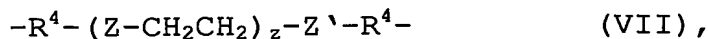
worin V einen Methylen-, Ethylen-, n-Propylen- oder n-Butylen-Rest bedeutet und

wobei R^2 , e, f, g und x die oben dafür angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest Y^1 um den Ethylen-, Propylen-, 2-Methyl-propylen-, Butylen-, Pentylen-, Nonylen- und Undecylenrest, die Reste



einen Rest der Formel



wobei die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können und zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 (bevorzugt 1 bis 6) Kohlenstoffatomen bedeutet, Z gleich -O- oder -NR⁵-, mit R^5 gleich Rest der Formel $-C(O)-(CH_2)_h-H$, mit $h \geq 1$ (bevorzugt 1-6, besonders bevorzugt 1-3), ist, Z' die Gruppierung -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -O-C(O)O-, -NH-C(O)O- oder -NH-C(O)NH-, bevorzugt -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)O- oder -NH-C(O)NH-, darstellt, und z eine ganze Zahl von 0 bis 4 (bevorzugt 0 oder 1) ist,

und einen Rest der Formel (VI).

Vorzugsweise ist y entsprechend der Wertigkeit von Y¹ eine
5 ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 4.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest Y² um Wasserstoffatom oder
einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100
Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten -C(O)-,
10 -C(O)O-, -C(O)NR¹-, -O-C(O)NR¹-, -NR¹-C(O)-NR¹-, -O-, -S-, =N-
unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-,
Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein
kann. Besonders bevorzugt handelt es sich um Wasserstoffatom
oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
15 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten -C(O)-,
-C(O)O-, -C(O)NR¹-, -O-C(O)NR¹-, -NR¹-C(O)-NR¹-, -O-, -S-, =N-
unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-,
Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein
kann. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoffatom.

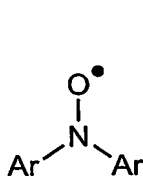
20

Bevorzugt handelt es sich bei Rest Y³ um Wasserstoffatom oder
einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100
Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten -C(O)-,
-C(O)O-, -C(O)NR¹-, -O-C(O)NR¹-, -NR¹-C(O)-NR¹-, -O-, -S-, =N-
25 unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-,
Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein
kann. Besonders bevorzugt handelt es sich um Wasserstoffatom
oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten -C(O)-,
30 -C(O)O-, -C(O)NR¹-, -O-C(O)NR¹-, -NR¹-C(O)-NR¹-, -O-, -S-, =N-
unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-,
Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein
kann. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoffatom.

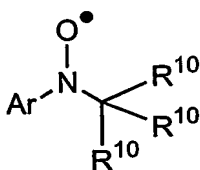
Als Mediator wird vorzugsweise mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, Nitroso-,
 5 N-Oxyl- oder N-Oxi-Funktion enthält.

Beispiele für solche Verbindungen sind die im Folgenden genannten Verbindungen der Formel (VIII) bis (XLII).

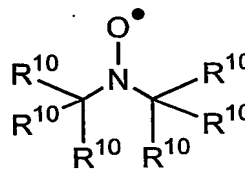
10 Vorzugsweise werden die Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe stabiler Nitroxyl-Radikale (Nitroxide) - d.h. die freien Radikale können in reiner Form erhalten, charakterisiert und aufbewahrt werden - der allgemeinen Formeln (VIII), (IX) und
 15 (X)



(VIII)



(IX)



(X)

20 wobei

Ar einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und

wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R¹¹, ausgewählt aus der Gruppe Halogen-,

25 Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz
 30 des Phosphonooxyrests, substituiert sein können und

wobei Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R¹² substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit R¹² substituiert

sein kann und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R¹² ein- oder mehrfach substituiert sein können,

5 wobei

R¹² ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet,

R¹⁰ gleich oder verschieden ist und Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, bedeutet, und R¹⁰ im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur X) auch

20 Wasserstoffbedeuten kann, wobei

die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R¹³ substituiert sein können,

die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-

25 Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R¹³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R¹³ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet

und je zwei Reste R¹² oder R¹³ paarweise über eine Brücke

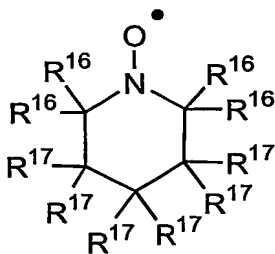
$[-CR^{14}R^{15}]_i$ mit i gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können, wobei

R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Halogen-,

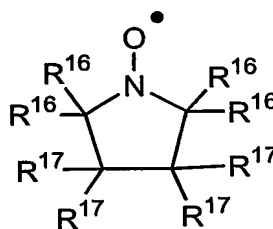
Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-,

- 5 Sulfamoyl-, Phenyl, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{14}R^{15}]$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{14}R^{15}]$ durch eine Gruppe $[-CR^{14}=CR^{15}-]$,
 10 $[-CR^{14}=N-]$ oder $[-CR^{14}=N(O)-]$ ersetzt sein können.

Als Mediatoren bevorzugt sind Nitroxyl-Radikale der allgemeinen Formeln (XI) und (XII)



(XI)



(XII)

wobei

- 20 R^{16} gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Rest bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{18} substituiert sein können, und die Aryl- C_1 - C_5 -
 25 Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{18} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{18} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder
 30 verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-

, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-Rest bedeutet,

R¹⁷ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder
5 Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-Rest, Phospho-, Phosphono-,
10 Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R¹² substituiert sein können, und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R¹² ein- oder mehrfach substituiert sein können, und eine [-CR¹⁷R¹⁷-]-Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit
20 C₁-C₅-Alkylsubstituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf. mit R¹² mono- oder disubstituierten Vinylidenfunktion ersetzt sein kann, und zwei benachbarte Gruppen [-CR¹⁷R¹⁷-] durch eine Gruppe [-CR¹⁷=CR¹⁷-], [-CR¹⁷=N-] oder [-CR¹⁷=N(O)-] ersetzt sein können.

25

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln (XI) und (XII), die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
30 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Oxo-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(Ethoxyfluorosphinyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
35 oxyl,

4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 5 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
 4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
 10 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,
 3-(Aminomethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
 3-Carboxy- 2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
 3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
 15 3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
 3-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

In einer besonderen Ausführungsform können die Nitroxyl-
 20 Radikale der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) auch über einen
 oder mehrere Reste R^{17} mit einer polymeren Struktur verknüpft
 sein. In der Literatur ist eine Vielzahl solcher
 polymergebundenen Nitroxyl-Radikale beschrieben (vgl. z. B. die
 in EP 1302 456 A1, S.4 Zeile 39 bis 43, zitierte Literatur).
 25 Beispiele sind PIPO (polymer immobilised piperidinyloxy),
 SiO₂-geträgertes TEMPO, Polystyrol- und Polyacrylsäure-
 geträgertes TEMPO.

Als Mediatoren der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) werden
 30 bevorzugt

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Oxo-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidin-1-oxyl,
 35 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,

4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 5 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
 4- Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
 10 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,
 PIP0 (polymer immobilised piperidinyloxyl).

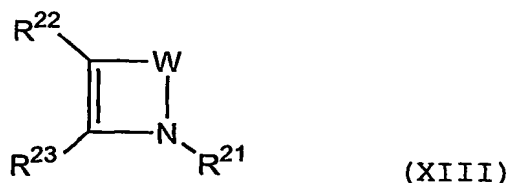
Als Mediatoren der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) sind
 15 besonders bevorzugt

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 20 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl und
 PIP0 (polymer immobilised piperidinyloxyl).

Ebenfalls vorzugsweise eingesetzt werden Mediatoren aus der
 Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (XIII), (XIV),
 25 (XV) und (XVI), von denen die Mediatoren der allgemeinen
 Formeln (XIV), (XV) und (XV) bevorzugt, die Verbindungen der
 Formel (XV) und (XVI) besonders bevorzugt sind.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII) sind:

30



wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

$[-N=N]-$, $[-N=CR^{24}-]_j$, $[-CR^{24}=N-]_j$, $[-CR^{25}=CR^{26}-]_j$,



5 und j gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^{21} bis R^{26} gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl,
 10 Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfono, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^{21} bis R^{26} weiterhin
 15 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^{22} und R^{23} eine gemeinsame Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $[-CR^{27}=CR^{28}-CR^{29}=CR^{30}-]$ oder $[-CR^{30}=CR^{29}-CR^{28}=CR^{27}-]$.

20

Die Reste R^{27} bis R^{30} können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy,
 25 Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfono, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^{27} bis R^{30} weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy
 30 substituiert sein können, und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^{27} bis R^{30} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{31} substituiert sein können und wobei der Rest R^{31} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:
 35 Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren

Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl, sowie deren Ester und Salze, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R³¹ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R³² substituiert sein können und wobei der Rest R³² eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII) sind:

1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure

1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol

4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid

2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid

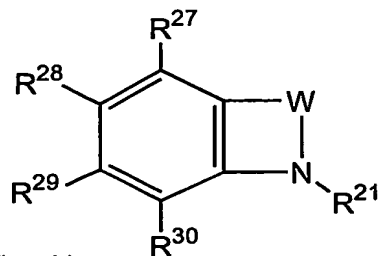
1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

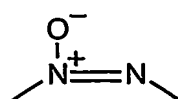
Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV) sind:



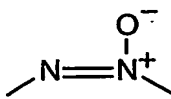
(XIV)

wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

[-N=N]-, [-N=CR²⁴-]_j, [-CR²⁴=N-]_j, [-CR²⁵=CR²⁶-]_j,



oder



und j gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^{21} und R^{24} bis R^{30} können gleich oder ungleich sein
5 und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen
darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy
sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -
Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfono, Ester und Salze
davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy
10 und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und
Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^{21} und R^{24} bis R^{30} weiterhin
unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl,
 C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die C_1 - C_{12} -
Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-,
15 Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^{21} und R^{24} bis R^{30}
unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest
 R^{32} substituiert sein können und wobei der Rest R^{32} eine der
folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen,
Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino,
20 Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl,
Phenyl, Aryl, Sulfono, Sulfeno, Sulfino sowie deren Ester und
Salze, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes
 R^{32} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem
Rest R^{33} substituiert sein können und wobei der Rest R^{33} eine
25 der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy,
Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 -
 C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel
30 (XIV) sind:

A) 1-Hydroxy-benzimidazole, wie z.B.

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

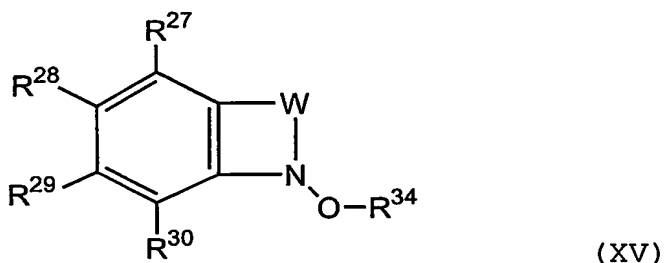
1-Hydroxybenzimidazol

2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

35 2-phenyl-1-hydroxybenzimidazol

B) 1-Hydroxyindole, wie z. B.
2-Phenyl-1-hydroxyindol.

5 Verbindungen der allgemeinen Formel (XV) sind:



wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

10 $[-N=N]-$, $[-N=CR^{24}-]_j$, $[-CR^{24}=N-]_j$, $[-CR^{25}=CR^{26}-]_j$,



und j gleich 1 oder 2 ist.

15

Für die Reste R^{27} bis R^{30} und R^{24} bis R^{26} gilt das oben gesagte.

Rest R^{34} kann sein: Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -

Alkylcarbonyl, sowie deren Salze und Ester, wobei die C_1 - C_{10} -

20 Alkyl- und C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl-Reste unsubstituiert oder mit

einem Rest R^{35} ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^{35} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, Halogen, Hydroxy-, Formyl-, Carboxy- sowie Salze

und Ester davon, Amino-, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-,

25 Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Sulfono-, deren Ester und Salze,

Sulfamoyl-, Carbamoyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxy- und

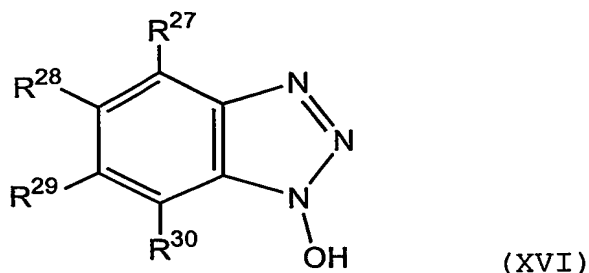
deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und

Sulfamoyl-Gruppen des Restes R^{35} weiterhin unsubstituiert oder

ein- oder zweifach mit Hydroxy-, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy

30 substituiert sein können.

Von den Substanzen der Formel (XV) sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel (XVI)):



Die Reste R^{27} bis R^{30} können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen:

10 Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy,

Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfono sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy

15 und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^{27} bis R^{30} weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^{27} bis R^{30} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder

20 mehrfach mit dem Rest R^{36} substituiert sein können und wobei der Rest R^{36} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfono, Sulfeno, Sulfino

25 sowie deren Ester und Salze, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R^{36} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R^{37} substituiert sein können und wobei der Rest R^{37} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

30 Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (XVI) sind:

5 **A) 1H-Hydroxybenzotriazole**, wie z. B.

1-Hydroxybenzotriazol

1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz.

1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz

1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz

10 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz

1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz

1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz

1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure

1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz

15 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure

1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid

5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxy-

20 benzotriazol

2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol

2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol

25 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol

4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol

5-Brom-1-hydroxybenzotriazol

6-Brom-1-hydroxybenzotriazol

30 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol

5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol

4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol

35 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol

- 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
5 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
10 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
15 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
20 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzo-
triazol
4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
25 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
30 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
35 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

- 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
5 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol
10 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
15 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxy-
benzotriazol
6-(Phenyl-1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
20 6-[(5-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-
hydroxybenzotriazol
6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-
hydroxybenzotriazol
6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-
25 hydroxybenzotriazol
6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
5-(1H-lmidazol-1-yI-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol mono-
Hydrochlorid
30
B) 3H-Benzotriazol-1-oxide, wie z. B.
3H-Benzotriazol-1-oxid
6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
35 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid

- 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
5 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
10 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
15 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
20 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
25 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid

C) 2H- Benzotriazol-1-oxide, wie z. B.

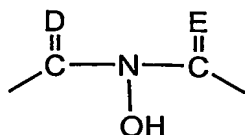
- 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
30 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
35 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid

- 2-(4-Bromophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5 2-(4-Bromophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(3-chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(3-chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
10 5-Chlor-2-(2,4-dibromophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-
15 benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
20 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
25 2-[4-(4-Chlorophenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzo-
triazol-1-oxid
2-(2-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
30 2-{4-[N'-(3-Chlorophenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}-4,6-dinitro-
2H-benzotriazol-1-oxid
2-{4-[N'-(4-Chlorophenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}-4,6-dinitro-
2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
35 2-(3-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid

- 2-(4-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorophenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
5 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5- Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5- Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,7 -Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
10 4, 7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4- Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,5- Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
15 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-
benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-
benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
20 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
25 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
30 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4- Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
35 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

- 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 10 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 15 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid.

Vorzugsweise eingesetzt werden ferner Mediatoren aus der Gruppe
cyclischer N-Hydroxy-Verbindungen mit mindestens einem ggf.
 substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, enthaltend die
 20 Struktureinheit der Formel (XVII)

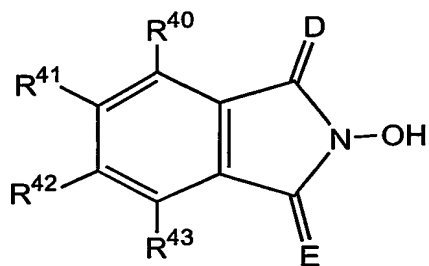


(XVII),

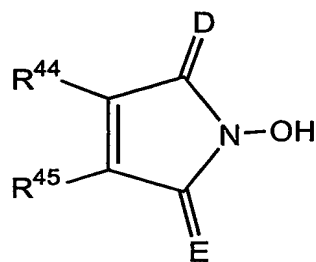
- sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei
 25 D und E, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR³⁸
 bedeuten, mit R³⁸ gleich Wasserstoff, Hydroxy, Formyl,
 Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorestes,
 Sulfamoyl-, Nitro, Amino-, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-
 Alkyl-, C₁-C₅-Alkyloxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-,
 30 Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des
 Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-,
 Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach
 mit einem Rest R³⁹ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-

Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkyloxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R³⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R³⁹ gleich oder
 5 verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkyloxyrest bedeutet.

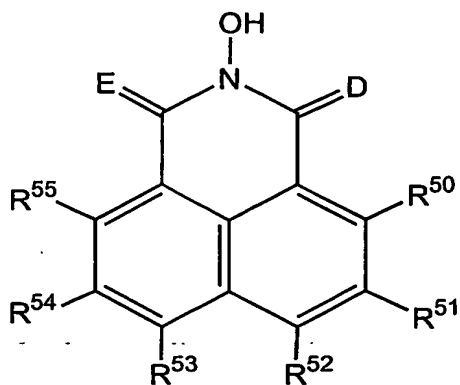
- 10 Bevorzugte Mediatoren aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxy-Verbindungen sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI), wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI), bei denen D und E die Bedeutung von O oder S besitzen, besonders bevorzugt
 15 sind:



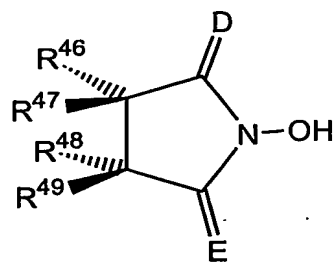
(XVIII)



(XIX)



(XX)

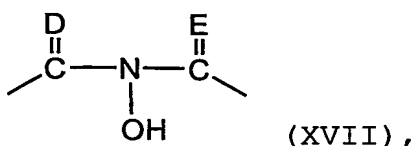


(XXI)

wobei D und E die bereits genannte Bedeutung haben, die Reste R⁴⁰ bis R⁵⁵ gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests, oder die für
 25 R³⁸ genannten Bedeutungen haben, wobei R⁴⁶ und R⁴⁷ bzw. R⁴⁸ und

R⁴⁹ nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und ggf. je zwei der Substituenten R⁴⁰-R⁴³, R⁴⁴-R⁴⁵, R⁴⁶-R⁴⁹, R⁵⁰-R⁵⁵ zu einem Ring -F- verknüpft sein können, wobei -F- eine der folgenden Bedeutungen hat:

[-CH=CH-]_k mit k=1 bis 3,
-CH=CH-CH=N- oder



und wobei ggf. die Reste R⁴⁶-R⁴⁹ auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -G-, mit -G- gleich oder verschieden und mit der Bedeutung von -O-, -S-, -CH₂- und -CR⁵⁶=CR⁵⁷-, wobei R⁵⁶ und R⁵⁷ gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R⁴⁰ haben, verbunden sein können.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI) sind N-Hydroxy-Phthalimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste R⁴⁶-R⁴⁹ polycyclisch verbunden sind.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XVIII) sind beispielsweise:

N-Hydroxyphthalimid,

3-Amino-N-hydroxyphthalimid,

4-Amino-N-hydroxyphthalimid,

N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,

N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,

N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XIX) sind beispielsweise:

N-Hydroxymaleimid,

Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

5

Als Mediator geeignete Verbindung der Formel (XX) ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz.

10 Als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die Struktureinheit der Formel (XVII) ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid.

15 Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XXI) sind beispielsweise:

N-Hydroxysuccinimid,

N-Hydroxyweinsäureimid,

N-Hydroxy-5-norbomen-2,3-dicarbonsäureimid,

20 exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,

N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,

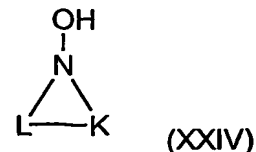
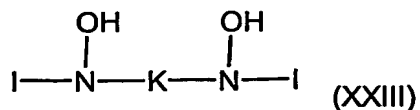
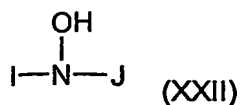
N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

Alle beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich

25 selbstverständlich auch in Form ihrer Salze oder Ester als Mediatoren.

Weiterhin können die Mediatoren vorzugsweise aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxyamide ausgewählt sein. Von diesen werden als

30 Mediatoren bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXII), (XXIII) oder (XXIV)



sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

I einbindiger, homo- oder heteroaromatischer, ein- oder
5 zweikerniger Rest, und

J in amidischer Form vorliegender einbindiger Säurerest von
Säuren ausgewählt aus der Gruppe Carbonsäure mit bis zu 20 C-
Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der
Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure,
10 Monoester oder Diester der Phosphorsäure bedeutet, und

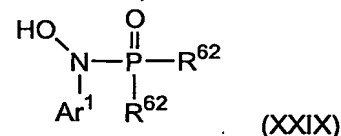
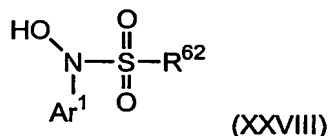
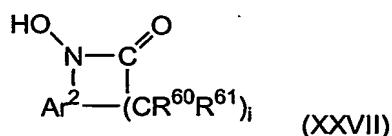
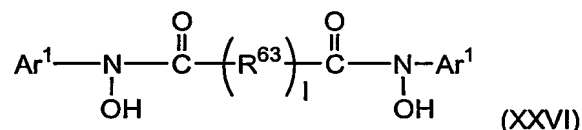
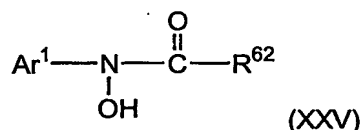
K in amidischer Form vorliegender zweibindiger Säurerest von
Säuren ausgewählt aus der Gruppe Mono- und Dicarbonsäuren mit
bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure,
15 Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet, und

L zweibindiger, homo- oder heteroaromatischer, ein- oder
zweikerniger Rest bedeutet, wobei diese Aromaten durch einen
oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{58} , mit R^{58}
20 ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Cyano-,
Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests,
Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-,
Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -
Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-,
25 Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des
Phosphonooxyrests, substituiert sein können, wobei die
Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert
oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{59} , mit R^{59} gleich oder
verschieden und der Bedeutung von Hydroxy-, Formyl-, Cyano-,
30 Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-,
Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -
Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Alkyl-carbonylrest, substituiert
sein können, und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -
Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt
35 oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und

mit einem Rest R^{59} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei je zwei Reste R^{58} oder R^{59} paarweise über eine Brücke $[-CR^{60}R^{61}-]_i$, mit i gleich 0,1,2,3 oder 4, verknüpft sein können und

- 5 R^{60} und R^{61} gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Alkyl-carbonylrest bedeuten, und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $-CR^{60}R^{61}-$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C_1 bis C_5 Alkylrest substituierten Iminorest
 10 ersetzt sein können, bzw. zwei benachbarte Gruppen $-CR^{60}R^{61}-$ durch eine Gruppe $-CR^{60}=CR^{61}-$ ersetzt sein können.

Als Mediatoren aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxyamide sind besonders bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formeln
 15 (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII) oder (XXIX):



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

20 Ar^1 einbindiger, homo- oder heteroaromatischer, einkerniger Arylrest, und

Ar^2 zweibindiger, homo- oder heteroaromatischer, einkerniger
 25 Arylrest bedeutet,

die durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{64} , mit R^{64} ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, C_1 -

- C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylrest, substituiert sein können, wobei Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁶⁵, mit R⁶⁵ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe
- 5 Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfono-, Nitro-, Amino-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest, substituiert sein können, und die C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt
- 10 und mit einem Rest R⁶⁵ ein- oder mehrfach substituiert sein können,
- je zwei Reste R⁶⁴ paarweise über eine Brücke [-CR⁶⁰R⁶¹-]_i verknüpft sein können, wobei R⁶⁰, R⁶¹ und i die bereits genannten Bedeutungen haben, und eine oder mehrere nicht
- 15 benachbarte Gruppen -CR⁶⁰R⁶¹- durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit einem C₁ bis C₈ Alkylrest substituierten Iminorest ersetzt sein können, und zwei benachbarte Gruppen -CR⁶⁰R⁶¹- durch eine Gruppe -CR⁶⁰=CR⁶¹- ersetzt sein können,
- 20 R⁶² gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonylrest bedeutet, wobei Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁶⁶, mit R⁶⁶ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der
- 25 Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, substituiert sein können, und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder
- 30 ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R⁶⁶ ein- oder mehrfach substituiert sein können,
- R⁶³ zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe ortho-, meta-, para-Phenylene-, Aryl-C₁-C₅-alkylen-, C₁-C₁₂-Alkylen-, C₁-C₅-
- 35 Alkylendioxyrest bedeutet, wobei Phenylene Reste unsubstituiert

oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{66} substituiert sein können, und die Aryl- C_1 - C_5 -alkylen-, C_1 - C_{12} -Alkylen-, C_1 - C_5 -Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{66} ein- oder
5 mehrfach substituiert sein können, wobei

l 0 oder 1 bedeutet, und i die bereits oben genannte Bedeutung hat.

10 Vorzugsweise bedeutet Ar^1 Phenylrest und Ar^2 ortho-Phenylene- rest, wobei Ar^1 durch bis zu fünf und Ar^2 durch bis zu vier gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_3 -Alkyl-, C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests,
15 Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Nitroso- und Aminorest substituiert sein können, wobei Aminoreste mit zwei verschiedenen Resten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy- und C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl substituiert sein können.

20 Vorzugsweise bedeutet R^{62} einbindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, wobei die C_1 - C_{12} -Alkylreste und C_1 - C_5 -Alkoxyreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können.

25 Vorzugsweise bedeutet R^{63} zweibindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe ortho- oder para-Phenylene-, C_1 - C_{12} -Alkylen-, C_1 - C_5 -Alkylendioxyrest, wobei die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{66} ein- oder
30 mehrfach substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet R^{66} Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Phenyl-, C_1 - C_3 -Alkoxyrest.

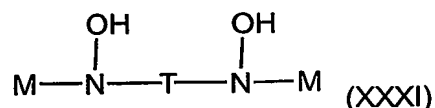
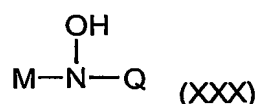
Beispiele für als Mediatoren einsetzbare Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII) oder (XXIX) sind:

- N-Hydroxyacetanilid,
- 5 N-Hydroxypivaloylanilid,
- N-Hydroxyacrylanilid,
- N-Hydroxybenzoylanilid,
- N-Hydroxymethylsulfonylanilid,
- N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
- 10 N-Hydroxy-3-oxo-butyrylanilid,
- N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid,
- N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid,
- N-Hydroxyphenacetin,
- N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid,
- 15 N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
- N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
- 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin,
- N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid,
- 20 N,N'-Dihydroxy-maleinsäuredianilid,
- N,N'-Dihydroxy-oxalsäuredianilid,
- N,N'-Dihydroxyphosphorsäuredianilid,
- N-Acetoxyacetanilid,
- N-Hydroxymethyloxalylanilid,
- 25 N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid,

wobei folgende Mediatoren bevorzugt sind:

- N-Hydroxyacetanilid,
- 30 N-Hydroxyformanilid,
- N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
- N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
- N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
- 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on sowie
- 35 N-Acetoxyacetanilid.

Desweiteren vorzugsweise eingesetzte Mediatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide, wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXX) oder (XXXI) sowie
 5 deren Salze, Ether oder Ester, bevorzugt Verwendung finden:



10 wobei

M gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-24 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁶⁷, mit R⁶⁷
 15 gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-
 20 Carbonyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁶⁷ substituiert sein können, und wobei die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-
 25 Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R⁶⁷ ein- oder mehrfach substituiert sein können, substituiert sein kann und nicht α-ständige Methylengruppen durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können,

30

Q einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer oder ein- oder zweikerniger aromatischer oder ein- oder zweikerniger heteroaromatischer Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen,

35 Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure,

Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester oder Diester der Phosphorsäure bedeutet,

T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer ein- oder zweikerniger aromatischer oder ein- oder zweikerniger heteroaromatischer Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet,

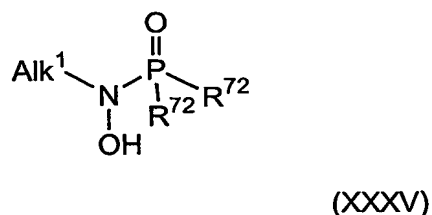
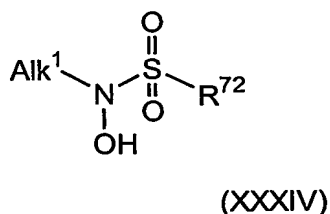
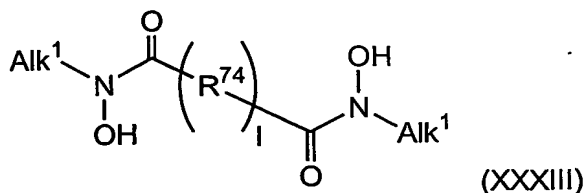
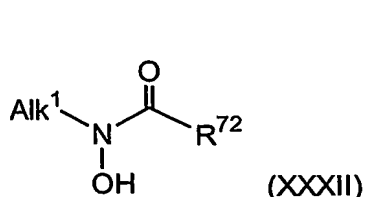
10

wobei die Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren Q und T linear oder verzweigt und/oder cyclisch und/oder polycyclisch gesättigt oder ungesättigt sein können, 0-24 Kohlenstoffatome beinhalten und nicht substituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{68} , mit R^{68} gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{67} substituiert sein können und wobei die Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- und C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R^{67} ein- oder mehrfach substituiert sein können, substituiert sein können,

30

und wobei die Aryl- und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren Q und T durch einen oder mehrere Reste R^{68} , die gleich oder verschieden sind, substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII), (XXXIII), (XXXIV) oder (XXXV)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Alk¹ gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁷⁰, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste, substituiert sein kann, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷¹, mit R⁷¹ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest. Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest, substituiert sein können und wobei die C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R⁷¹ ein- oder

mehrfach substituiert sein können, und nicht α -ständige Methylengruppen durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können,

- 5 R^{72} gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thienyl-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_{10} -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonylrest bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder
- 10 mehrfach mit einem Rest R^{27} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_{10} -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R^{73} , mit R^{73} gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester
- 15 oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl- und C_1 - C_5 -Alkoxy-Rest, ein- oder mehrfach substituiert sein können,

- R^{74} zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-,
- 20 Pyridylen-, Thienylen-, Furylen-, Pyrrolylen-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkylen-, C_1 - C_{12} -Alkylen-, C_1 - C_5 -Alkylendioxy-Rest bedeutet, wobei die Phenylen-, Pyridylen-, Thienylen-, Furylen-, Pyrrolylen- unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -Alkylen-,
- 25 C_1 - C_{12} -Alkylen-, C_1 - C_5 -Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, und

1 0 oder 1 bedeutet.

- 30 Als Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide sind insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII) bis (XXXV) bevorzugt, bei denen

Alk¹ gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁷⁰, die gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Carbonyl-Rest, substituiert sein kann, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷¹, mit R⁷¹ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₅-Alkylcarbonylrest, substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₅-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R⁷¹ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

R⁷² gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Furyl-, Aryl- C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonylrest bedeutet, wobei die Phenyl- und Furylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷³, mit R⁷³ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl- und C₁-C₅-Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷³ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

R⁷⁴ zweibindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-, Furylen-, Aryl-C₁-C₅-alkylen-, C₁-C₁₂-Alkylen-, C₁-C₅-Alkylendioxy-Rest bedeutet, wobei die Phenylen- und Furanylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkylen-,

C₁-C₁₂-Alkylen-, C₁-C₅-Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, und

5 1 0 oder 1 bedeutet.

Beispiele für die als Mediatoren einsetzbaren Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII) bis (XXXV) sind:

N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,

10 N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,

N-Hydroxy-N-methyl-thiophen-2-carbonsäureamid,

N,N-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,

15 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-isophthalsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-furan-3,4-dicarbon-säurediamid,

N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,

20 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,

N-Hydroxy-N-tert.-butyl-thiophen-2-carbonsäureamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phthalsäurediamid,

25 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-isophthalsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-benzol-1,3-

disulfonsäurediamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-furan-3,4-

30 dicarbon-säurediamid,

N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzoesäureamid,

N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-cyclohexyl-p-toluolsulfonsäureamid,

N-Hydroxy-N-cyclohexyl-furan-2-carbonsäureamid,

35 N-Hydroxy-N-cyclohexyl-thiophen-2-carbonsäureamid,

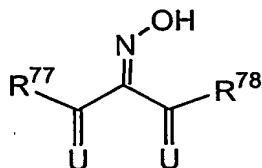
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-benzol-1,3-
5 disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-furan-3,4-dicarbonensäure-
diamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropylbenzol-sulfonsäureamid,
10 N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-thiophen-2-carbon-säureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Di-hydroxy-N,N'-diisopropyl-isophthalsäurediamid,
15 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthal-säurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-furan-3,4-dicarbonensäurediamid,
N-Hydroxy-N-methylacetamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
20 N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid
N-Hydroxy-N-isopropyl-pivalinsäureamid,
N-Hydroxy-N-methylacrylamid,
25 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-methyl-methansulfonamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-methansulfonamid,
30 N-Hydroxy-N-isopropyl-methylcarbamid,
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbemsteinsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
35 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phosphorsäurediamid.

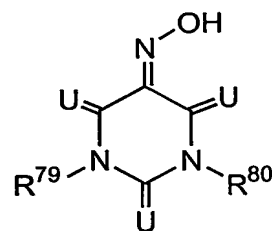
Bevorzugt eingesetzte Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-
5 Hydroxy-Amide sind:

- N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfon-säureamid,
10 N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
15 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
20 N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfon-säureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthal-säurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,
25 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,
30 N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,
35 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid.

Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der Oxime der allgemeinen Formeln (XXXVI) und (XXXVII)



(XXXVI)



(XXXVII)

sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

U gleich oder verschieden ist und O, S, oder NR⁷⁵, mit R⁷⁵

gleich Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des

Phosphonooxyrests, bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁶, mit R⁷⁶ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁶ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

die Reste R⁷⁷ und R⁷⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest und Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R⁷⁵ genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring [-CR⁸¹R⁸²]_m, mit m gleich 2, 3 oder 4 sowie R⁸¹ und R⁸² gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Halogen-,

Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests oder mit den für R^{75} genannten Bedeutungen, verknüpft sind, und

R^{79} und R^{80} die für R^{75} genannten Bedeutungen haben.

5

Als Mediatoren aus der Gruppe der Oxime sind besonders bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVI), bei denen U die Bedeutung von O oder S besitzt und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel
10 für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

15

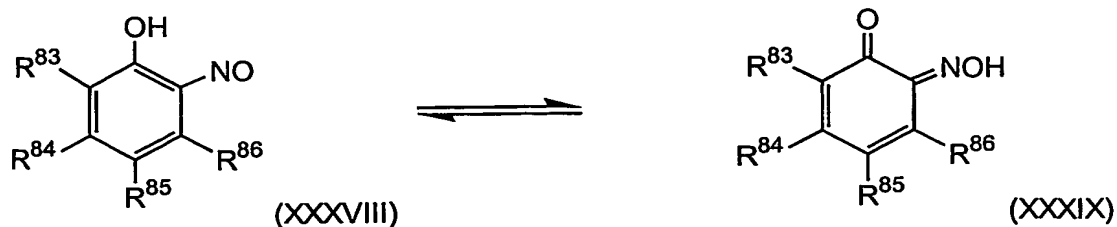
Als Mediatoren aus der Gruppe der Oxime sind weiterhin besonders bevorzugt Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel (XXXVII). Beispiele für solche
Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

20

Als Mediator aus der Gruppe der Oxime insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester, Ether oder Salze.

25

Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole der allgemeinen Formeln (XXXVIII) oder (XXXIX)



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

30

R^{83} bis R^{86} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des

Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Cyano-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests
5 bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁸⁷, mit R⁸⁷ gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-
10 , Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁶⁷ ein- oder mehrfach substituiert sein können,
15 oder die Reste R⁸³ bis R⁸⁶ paarweise zu einem Ring [-CR⁸⁸R⁸⁹-]_i, mit i in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sind, oder zu einem Ring [-CR⁹⁰=CR⁹¹-]_k, mit k in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sind, wobei R⁸⁸, R⁸⁹, R⁹⁰ und R⁹¹ gleich oder
20 verschieden sind und die für R⁸³ bis R⁸⁶ genannten Bedeutungen haben.

Unter aromatischen Alkoholen sind vorzugsweise Phenole oder höherkondensierte Derivate des Phenols zu verstehen. Als
25 Mediatoren aus der Gruppe der vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVIII) oder (XXXIX), deren Synthese sich auf die Nitrosierung substituierter Phenole zurückführen läßt. Beispiele für solche Verbindungen sind:

30 2-Nitrosophenol,
3-Methyl-6-nitrosophenol,
2-Methyl-6-nitrosophenol,
4-Methyl-6-nitrosophenol,
3-Ethyl-6-nitrosophenol,
35 2-Ethyl-6-nitrosophenol,

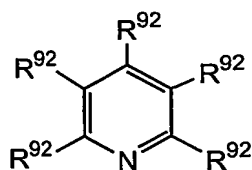
- 4-Ethyl-6-nitrosophenol,
4-Isopropyl-6-nitrosophenol,
4-tert.-Butyl-6-nitrosophenol,
2-Phenyl-6-nitrosophenol,
5 2-Benzyl-6-nitrosophenol,
4-Benzyl-6-nitrosophenol,
2-Hydroxy-3-nitrosobenzylalkohol,
2-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
4-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
10 2-Metboxy-6-nitrosophenol,
3,4-Dimetbyl-6-nitrosophenol,
2,4-Dimetbyl-6-nitrosophenol,
3,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
15 2-Nitrosoresorcin,
4-Nitrosoresorcin,
2-Nitrosoorcin,
2-Nitrosophloroglucin,
4-Nitrosopyrogallol,
20 4-Nitroso-3-hydroxyanilin und
4-Nitro-2-nitrosophenol.

Als Mediatoren aus der Gruppe der vicinal nitrososubstituierter
aromatischer Alkohole sind weiterhin bevorzugt o-

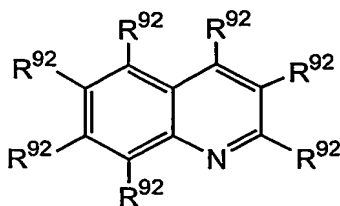
- 25 Nitrosoderivate höher kondensierter aromatischer Alkohole.
Beispiele für solche Verbindungen sind
2-Nitroso-1-naphthol,
1-Methyl-3-nitroso-2-naphthol und
9-Hydroxy-10-nitroso-phenanthren.

- 30 Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der
Gruppe der Hydroxypyridin-, Aminopyridin-, Hydroxychinolin-,
Aminochinolin-, Hydroxyisochinolin-, Aminoisochinolin-Derivate
mit zu den Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-
35 ständigen Nitroso- oder Mercaptosubstituenten, Tautomere der

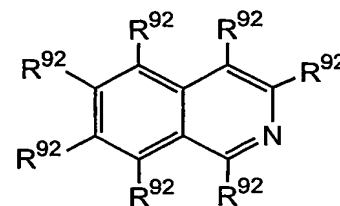
genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.
 Bevorzugte Mediatoren aus der genannten Gruppe sind
 Verbindungen der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII)



(XL)



(XLI)



(XLII)

sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten
 Verbindungen, wobei in den Formeln (XL), (XLI) oder (XLII) zwei
 zueinander ortho- oder para- ständige Reste R^{92} Hydroxy- und
 Nitroso- oder Hydroxy- und Mercapto- oder Nitroso- und
 Amino- bedeuten,

die übrigen Reste R^{92} gleich oder verschieden und ausgewählt
 sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-,
 Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des
 Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests,
 Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-,
 C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -
 alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester und Salz
 des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-,
 Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehr-
 fach mit einem Rest R^{93} , mit R^{93} gleich oder verschieden und
 ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-,
 Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-,
 Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -
 Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest,
 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-,
 C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkylreste
 gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein
 können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert
 sein können,

und je zwei Reste R^{92} , oder zwei Reste R^{93} , oder R^{92} und R^{93} paarweise über eine Brücke $[-CR^{94}R^{95}-]_i$, mit i in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sein können, eine oder mehrere
5 nicht benachbarte Gruppen $-CR^{94}R^{95}-$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit einem C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Iminorest ersetzt sein können, und zwei benachbarte Gruppen $-CR^{94}R^{95}-$ durch eine Gruppe $[-CR^{94}=CR^{95}-]$ ersetzt sein können, wobei R^{94} und R^{95} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
10 Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeuten.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XL) oder (XLI) sowie deren Tautomere,
15 Salze, Ether oder Ester, wobei in den Formeln (XL) und (XLI) besonders bevorzugt zwei zueinander ortho-ständige Reste R^{92} Hydroxy- und Nitrosoest oder Hydroxy- und Mercaptoest oder Nitrosoest- und Aminorest bedeuten und die übrigen Reste R^{92} gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe
20 Wasserstoff-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfarnoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-,
25 Phosphono-oxyrest, Ester und Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{93} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste
30 gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{93} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{93} die bereits genannten Bedeutungen hat und je zwei Reste R^{93} paarweise über eine Brücke $[-CR^{94}R^{95}-]_i$, mit i in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sein können und

R⁹⁴ und R⁹⁵ die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen -CR⁹⁴R⁹⁵- durch Sauerstoff oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl- substituierten Iminorest ersetzt sein können.

5

Beispiele für als Mediator verwendbare Verbindungen der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII) sind

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,

2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin,

10

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,

2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,

3-Hydroxy-2-mercaptopyridin,

2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,

2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,

15

2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure,

2-Hydroxy-3-nitrosopyridin,

3-Hydroxy-2-nitrosopyridin,

2-Mercapto-3-nitrosopyridin,

3-Mercapto-2-nitrosopyridin,

20

2-Amino-3-nitrosopyridin,

3-Amino-2-nitrosopyridin,

2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,

8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,

2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin,

25

3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin,

4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin,

8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin

sowie Tautomere dieser Verbindungen.

30

Als Mediatoren der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII) sind bevorzugt

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,

2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,

35

2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,

2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
2-Mercapto-3-pyridinol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
5 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin
sowie Tautomere dieser Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugte Mediatoren sind

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
10 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl),
15 N-Hydroxyphthalimid,
1-Hydroxy-1H-benzotriazol,
Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid
sowie deren oben angeführte Derivate.

20

Am meisten bevorzugt sind

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
25 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl),
3-Amino-N-hydroxyphthalimid,
4-Amino-N-hydroxyphthalimid,
30 N-Hydroxyphthalimid,
3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,
3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
35 3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,

- 3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
5 3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
10 1-Hydroxy-1H-benzotriazol,
Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
3-Nitrosochinolin-2,4-diol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
15 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,4,-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,
2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure und
1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure.
- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Mediator
vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 100 Mol-%, bevorzugt 0,1
bis 20 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen
auf die molare Menge der in den eingesetzten
Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen,
25 verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit einem oder mehreren der
beschriebenen Mediatoren, bevorzugt mit einem oder zwei
Mediatoren, besonders bevorzugt mit einem Mediator durchgeführt
30 werden. Der Mediator kann in einer organischen oder wässrigen
Phase gelöst oder in geträgerter Form als eigenständige Phase
eingesetzt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird aus dem Mediator die
35 entsprechende, aktive Oxoammonium-Spezies in situ durch das

Oxidationsmittel erzeugt und nicht isoliert. In einer besonderen Ausführungsform kann der Mediator aber auch in einer separaten, vorgelagerten Oxidationsreaktion in die aktive Oxoammonium-Spezies überführt, isoliert und equimolar, bezogen auf die in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen, eingesetzt werden.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Perborate oder Persulfate, organische oder anorganische Persäuren, Salze und Derivate der Persäuren, Chlor, Brom, Iod, unterhalogenige Säuren sowie deren Salze, z. B. in Form von Bleichlauge, halogenige Säuren sowie deren Salze, Halogensäuren sowie deren Salze, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, N-Chlorverbindungen eingesetzt.

Oxidationsmittel können beispielsweise aber auch Metalloxide oder Anoden von Elektrolysezellen sein. Des weiteren kann das verwendete Oxidationsmittel auch in situ, z. B. elektrochemisch, durch Hydrolyse, wie beispielsweise durch Hydrolyse von N-Chlorverbindungen, oder durch Redoxreaktionen, wie beispielsweise bei Hypochlorit- oder Hypobromitlösungen durch Disproportionierung von Chlor bzw. Brom in alkalischer Lösung, oder wie beispielsweise bei der Redoxreaktion zwischen Hypochlorit und Bromid, die zur Bildung von Hypobromit führt, erzeugt werden.

Bei salzartigen Oxidationsmitteln sind als Gegenionen Natrium, Kalium, Calcium, Ammonium oder Tetraalkylammonium bevorzugt.

Die Oxidationsmittel können einzeln oder im Gemisch, gegebenenfalls jeweils in Kombination mit Enzymen, eingesetzt werden.

Im Sinne der Erfindung umfasst der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen. Als Enzym können im erfindungsgemäßen

Mehrkomponentensystem vorzugsweise Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 5 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf 10 primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder NADP^+ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

15 Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: 20 quinone-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die 25 Akzeptoren können NAD^+ , NADP^+ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit 30 Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ 35 (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder

verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Besonders bevorzugt ist die Bilirubinoxidase (1.3.3.5).

- 5 Ebenfalls besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinonen etc. als Akzeptor.

- 10 Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH-NH₂-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99)

- 15 Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

- 20 Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

25

- Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken. Die Akzeptoren sind hier NADP⁺ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO₂-Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere
30 Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO₂-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O₂) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

5

Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD⁺, NADP⁺ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

10
15 Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O₂) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O₂) (1.9.3), NO₂-Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

20
25 Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken. Die Akzeptoren sind NAD⁺ oder NADP⁺ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

30
35 Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken. Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16. Als Akzeptoren wirken NAD^+ oder NADP^+ (1.16.1) oder Sauerstoff(O_2) (1.16.3).

- 5 Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z. B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2 -Gruppen, die zu $-\text{CHOH}-$ oxidiert werden),
10 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor), und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11,
15 die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.7), die
20 Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase,
25 Ligninperoxidase) (1.11.1.14).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren
30 fungieren NAD^+ , NADP^+ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt. Von den
35 Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase

(Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), o-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) insbesondere
5 bevorzugt sind.

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen,
10 Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen. Für die insbesondere
15 bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

20 Die verwendeten Oxidationsmittel werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 M bis zu ihrer jeweiligen Sättigungskonzentration eingesetzt.

Falls es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren
25 eingesetzten Oxidationsmitteln um 2-Elektronen-Oxidationsmittel handelt, so werden diese vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 125 Mol%, bevorzugt 50 bis 110 Mol%, besonders bevorzugt 75 bis 105 Mol%, bezogen auf die molare Menge der in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen,
30 verwendet. Handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Oxidationsmitteln um 1-Elektronen-Oxidationsmittel, so werden diese vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 250 Mol%, bevorzugt 100 bis 220 Mol%, besonders bevorzugt 150 bis 210 Mol%, bezogen auf die molare Menge der in
35 den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen

Carbinolgruppen, verwendet. Vorzugsweise handelt es sich um 2-Elektronen-Oxidationsmittel.

Unter den als Oxidationsmittel eingesetzten Metalloxiden werden
5 solche mit einer Löslichkeit unter 1 g/L im Reaktionsmedium bevorzugt. Bevorzugt sind Bismut(III)oxid, Iridium(III)oxid, Cer(IV)oxid, Cobalt(II)oxid, Cobalt(III)oxid, Eisen(III)oxid, Mangan(IV)oxid, Zinn(IV)oxid, Niob(V)oxid, Antimon(V)oxid, Indium(III)oxid, Quecksilber(II)oxid, Blei(IV)oxid,
10 Silber(I)oxid, Cu(II)oxid, Palladium(II)oxid.

Besonders bevorzugt werden Blei(IV)oxid, Mangan(IV)oxid, Silber(I)oxid, Cu(II)oxid und Palladium(II)oxid.

15 Die Elektroden der zur Oxidation verwendeten Elektrolysezellen können gleich oder verschieden sein. Sie bestehen vorzugsweise aus Kohlenstoff, Eisen, Blei, Bleidioxid, Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium, Quecksilber, Tantal, Titan, Silber, Platin, platinisiertem Platin, Palladium, Rhodium, Gold oder Legierungen
20 aus den genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind Edelstähle, Tantal, Titan, Rhodium, Platin oder Gold. Ganz besonders bevorzugt bestehen die Elektroden aus Edelstahl, wobei wiederum Edelstähle der Gruppe
25 1.4xxx (nach DIN 17850) bevorzugt sind.

Die Elektroden können gegebenenfalls durch Bedampfen, Sputtern, Galvanisieren oder ähnliche Verfahren mit anderen Stoffen überzogen worden sein. Die Oberfläche der Elektroden kann durch
30 geeignete Verfahren vergrößert worden sein, z. B. durch ... Schleifen, Polieren, Sandstrahlen, Ätzen oder Erodieren.

Weitere mögliche Zusätze sind Halogene, z. B. Brom, oder Salze, z. B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhalogenide oder
35 -sulfate, -carbonate, -hydrogencarbonate, Phosphorsäure und

deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder Kohlendioxid. Diese Zusätze können dem Oxidationsmittel bzw. der das Oxidationsmittel enthaltenden Phase oder der zu oxidierenden Carbinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindung bzw. der
5 die zu oxidierende Carbinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindung enthaltenden Phase, ggf. gelöst, zugesetzt werden, oder ggf. in gelöster Form als weitere Komponente dem Reaktionsgemisch zugeführt werden.

10 Bei der Oxidation mit Hypochlorit ist beispielsweise der Zusatz von Brom oder Bromid in Mengen von 0,01 bis 100 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Hypochlorit, bevorzugt. Besonders bevorzugt ist der Zusatz von Brom oder Bromid in Mengen zwischen 1 und 50 Mol-%.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem homogenen 1-Phasen- oder in einem 2- oder Mehrphasensystem durchgeführt werden, wobei ein 2-Phasen-Reaktionssystem bevorzugt ist.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein 2-Phasen-Reaktionssystem, bestehend aus einer flüssigen organosiliciumhaltigen Phase, welche die zu oxidierende, Carbinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindung und gegebenenfalls eines oder mehrere organische Lösungsmittel
25 enthält, und einer flüssigen organosiliciumfreien, das Oxidationsmittel enthaltenden Phase.

Vorzugsweise handelt es sich bei der flüssigen organosiliciumfreien, das Oxidationsmittel enthaltenden Phase
30 um eine wässrige Phase. Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt vorzugsweise zwischen 4 und 14, besonders bevorzugt zwischen 6 und 12. Die Einstellung des gewünschten pH-Wertes erfolgt dabei vorzugsweise durch Zugabe eines Puffers, z. B. Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat oder
35 Natriumdihydrogenphosphat, oder eines Puffergemisches oder

einer Säure, z. B. Kohlendioxid, Phosphorsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, oder einer Base, z. B. NaOH.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in seiner bevorzugten Ausführungsform als 2-Phasen-Reaktionssystem sowohl mit als auch ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei die Durchführung ohne zusätzliche Lösungsmittel bevorzugt ist.

Als zusätzliche Lösungsmittel geeignet sind polare oder unpolare Lösungsmittel sowie beliebige Mischungen dieser Solventien untereinander oder mit Wasser. Als geeignete organische Lösungsmittel seien beispielhaft genannt lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1-20 C-Atomen, zyklische gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5-20 C-Atomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5-20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Wasserstoff-Atom(e) oder ein oder mehrere Kohlenstoff-Atom(e) durch Heteroatome ersetzt sein können.

Bevorzugt handelt es sich um lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1-16 C-Atomen, zyklische gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5-16 C-Atomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6-16 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Wasserstoff-Atom(e) unabhängig voneinander durch F, Cl, Br, NO₂ oder CN ersetzt sein können, oder wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppe(n) unabhängig voneinander durch O, NH, C=O, S, S=O, SO₂, P=O ersetzt sein können, oder wobei eine oder mehrere CH-Gruppe(n) unabhängig voneinander durch N oder P ersetzt sein können, oder wobei quartäre Kohlenstoff-Atome durch Si ersetzt sein können.

Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Hexan, Petrolether, Cyclohexan, Dekalin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloresthan, Chlorbenzol, Benzol,

Toluol, 1-Chlor-Naphthalin, Ethylencarbonat, CO₂,
Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester,
Essigsäurebutylester, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydro-1,3-
dimethyl-2(1H)-pyrimidinon (DMPU),
5 Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO),
Sulfolan, Diethylether, Methyl-tert.-butylether,
Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether,
Diethylenglycoldiethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton,
Diisopropylketon und Polydimethylsiloxane.

10

Die zu oxidierende Carbinolgruppen aufweisende
Organosiliciumverbindung kann in Konzentrationen zwischen 0,1
und 100 Gew.-%, bezogen auf die organische Lösung, bevorzugt
zwischen 1 und 50 Gew.-% eingesetzt werden.

15

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem 2-Phasen-
Reaktionssystem durchgeführt, ist für eine quantitative
Umsetzung der Carbinolgruppen eine intensive Durchmischung
beider Reaktionsphasen zwecks Schaffung einer großen inneren
20 Reaktionsoberfläche notwendig. Die intensive Durchmischung der
Phasen kann entweder durch turbulente Strömung oder prinzipiell
mit allen bekannten Mischsystemen, z. B. statischen
Mischelementen oder -düsen, Rührer, Ultraschall, elektrischen,
magnetischen oder elektromagnetischen Feldern usw., oder durch
25 Kombinationen hiervon erzeugt werden. Eine Übersicht über die
wichtigsten Ausführungsformen gibt z. B. „Ullmann's
Encyclopedia of Industrial Chemistry“ (Vol. B2, 5. Auflage, VCH
Weinheim, 1988, Seiten 24-1 bis 25-13 und 25-19 bis 25-21; Vol.
B4, 5. Auflage, VCH Weinheim, 1992, Seite 561 bis 586).

30

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem 2-
Phasen-Reaktionssystem derart durchgeführt, dass in der
kontinuierlichen Phase eine durchschnittliche Teilchengröße von
kleiner oder gleich 200 µm vorliegt.

35

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Umsetzungen vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -100 und +150 °C, besonders bevorzugt zwischen -50 und +100 °C, und insbesondere bevorzugt zwischen -20 und +50 °C durchgeführt.

5

Die Reaktionszeiten betragen vorzugsweise 0,1 Sekunden bis 72 Std., bevorzugt 1 Sekunde bis 24 Std., insbesondere bevorzugt 1 Sekunde bis 10 Std. und ganz besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 5 Std.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich in dafür geeigneten Reaktorsystemen, wie z. B. Batch-Reaktor, Batch-Reaktor-

15

Kaskade, Loop-Reaktor, Strömungsröhr, Röhrreaktor, Microreaktor, Kreiselpumpen und beliebige Kombinationen hiervon, durchgeführt werden. Eine Übersicht über die wichtigsten Ausführungsformen gibt z. B. „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“ (Vol. B4, 5. Auflage, VCH Weinheim, 1992, Seite 87-120). Die Reaktion wird vorzugsweise

20

kontinuierlich in einem 2-Phasen-Reaktionssystem durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen. Es ist präparativ einfach, ohne speziellen apparativen Aufwand zu realisieren sowie durch die niedrige Reaktionstemperatur und den katalytischen Einsatz der verwendeten Mediatoren kostengünstig und Ressourcen schonend. Durch die selektive und nahezu quantitative Oxidation der Carbinolgruppen werden selbst bei polymeren Polyorganosiloxanen und Organosiloxanharzen hervorragende

30

Reaktionsausbeuten erhalten, die deutlich über den Ausbeuten der nach dem Stand der Technik beschriebenen Verfahren liegen. Des weiteren werden kaum Nebenprodukte gebildet, und die Reaktionsprodukte lassen sich sauber und auf einfache Art und Weise isolieren. Zusätzlich erlauben die verhältnismäßig

35

milden Reaktionsbedingungen die Anwendung des erfindungsgemäßen

Verfahrens auch bei Organosiliciumverbindungen mit empfindlichen Substituenten. Das Verfahren kann kontinuierlich und gegebenenfalls sogar ohne zusätzliche organische Lösungsmittel gearbeitet werden, was einen weiteren Vorteil
5 hinsichtlich Kosten, Raum-Zeit-Ausbeute und nachhaltige Umweltverträglichkeit bedeutet.

Falls erwünscht, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Organosiliciumverbindungen weiter
10 modifiziert werden.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen um Verbindungen der Formel (I) mit $a+b+c+d=4$, d. h. Silane, können diese je nach Art des
15 Substituenten X in dem Fachmann bekannter Weise alkoxyliert (X gleich Chloratom), zu Organopolysiloxanen hydrolysiert bzw. (co)kondensiert werden (X gleich Chloratom, Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest), oder mit linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen sowie mit
20 Silanolgruppenhaltigen Organosiloxanharzen cokondensiert werden (X gleich Chloratom, Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest).

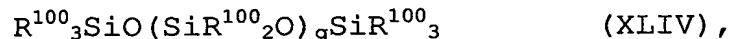
Handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen um Verbindungen der Formel (I) mit
25 $a+b+c+d \leq 3$, d. h. Organosiloxane, können diese in dem Fachmann bekannter Weise mit weiteren Organopolysiloxanen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisende
30 Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und, Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, oder mit Silanolgruppenhaltigen Organosiloxanharzen equilibriert werden, wodurch beispielsweise die Einstellung des gewünschten Molekulargewichts sowie die
35 gezielte Verteilung der Carbonylgruppen im Molekül und

gegebenenfalls die Einführung weiterer Funktionalitäten ermöglicht wird.

Vorzugsweise werden als lineare, endständige Hydroxylgruppen
5 aufweisende Organopolysiloxane solche der Formel



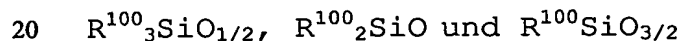
als lineare, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden
10 Organopolysiloxane solche der Formel



als cyclische Organopolysiloxane solche der Formel
15



als Mischpolymerisate solche aus Einheiten der Formel



und als Silanolgruppenhaltige Organosiloxanharze solche aus Einheiten der Formel

25 $[\text{R}^{100}_3\text{SiO}_{1/2}]$ und $[\text{SiO}_{4/2}]$, wobei diese noch zusätzliche Si-gebundene OH-Gruppen enthalten,

eingesetzt, wobei

30 R^{100} jeweils gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat, ...
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,
q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist und
r eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist.

Die Mengenverhältnisse der bei der gegebenenfalls durchgeführten Cokondensation oder Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane und erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen werden lediglich durch den
5 gewünschten Anteil der Carbonylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Cokondensation oder Equilibrierung erzeugten Organosiliciumverbindung und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

10 Die gegebenenfalls nachträglich durchgeführten Alkoxylierungs-, Hydrolyse-, Kondensations-, Cokondensations- oder Equilibrierungsreaktionen werden auf dem Fachmann bekannte Art und Weise ausgeführt.

15 Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen zeichnen sich einerseits durch eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen und - dadurch bedingt - ein breites Reaktionsspektrum, sowie andererseits durch die für Carbonylgruppen typisch Empfänglichkeit für Redox-Prozesse aus.

20 Die möglichen Anwendungsgebiete von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen sind dementsprechend umfangreich.

Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit von Carbonylgruppen mit O-, N- und S-Nucleophilen eignen sich Carbonylreste-aufweisende

25 Organosiliciumverbindungen beispielsweise hervorragend zur permanenten Ausrüstung entsprechender Materialien, wie beispielsweise von Naturfasern (wie Wolle, Seide, Baumwolle, Keratinfasern), Cellulose und Cellulosefasern sowie deren Mischgewebe mit Kunstfasern wie Polypropylen-, Polyester- oder
30 Polyamidfasern. Typische Ziel-Effekte sind beispielsweise weicher, fließender Griff, verbesserte Elastizität, antistatische Eigenschaften, niedrige Reibwerte, Oberflächenglätte, Glanz, Knittererholung, Farbechtheiten, Waschbeständigkeit, Hydrophilie, Weiterreissfestigkeit,
35 verringerte Pillingneigung, "Easy-Care" und "Soil-Release"

Eigenschaften, verbesserter Tragekomfort, hohe Beständigkeit der Ausrüstung gegenüber Wasch- und Pflegeprozessen, verbesserte industrielle Verarbeitbarkeit, z.B. hinsichtlich Verarbeitungs- und Produktionsgeschwindigkeit.

5

Weiterhin eignen sich Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen als Hilfsstoff bei der Ledergerbung und -zurichtung, sowie für die Leimung und Oberflächenveredelung von Papier. Auch können Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen als Additive in Beschichtungen und Lacken Einsatz finden, wo sie z. B. zur Verringerung der Oberflächenrauhigkeit und somit zu einer Verringerung des Gleitwiderstands des Lacks führen.

10

15

Andere Anwendungsmöglichkeiten sind die Verwendung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als Zusatz in kosmetischen Formulierungen, beispielsweise in Hautpflegemitteln, als Konditionierer in Haarwaschmitteln oder zum reversiblen Verankern von Duftstoffen in der Polymermatrix zum Erzielen von slow-release-Eigenschaften, als Bautenschutzmittel sowie als oberflächenaktive Mittel, wie z. B. Detergentien, Tenside, Emulgatoren, Entschäumer und Schaumstabilisatoren.

20

25

Darüber hinaus können Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen als Radikalüberträger zur Steuerung radikalischer Polymerisationsprozesse, als chemischer Baustein, wie z. B. für die Herstellung von Kunststoffen oder Harzen, sowie als Intermediat für weitere Synthesen eingesetzt werden. So lassen sich die Aldehyd- und Ketongruppen nach dem Fachmann bekannten Methoden der Carbonylgruppenchemie beliebig weitermodifizieren, wie z.B. durch (Halb-)Acetalisierung, Oxidation, Reduktion, Umsetzung mit Aminen zu Iminen und Schiff-Basen, Oxim-, Hydrazone oder Semicarbazon-Bildung,

30

Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen bzw. Verwendung als CH-acide Reaktionskomponente.

Die folgenden Verfahrens-Beispiele erläutern die Erfindung.

5

Beispiel 1:

121 g eines 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von 3,2 % in 400 ml Methylenchlorid, 1,90 g (11 mmol) 4-Hydroxy-TEMPO, 50 ml
10 gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und 2,27 g (22 mmol) Natriumbromid wurden auf -10°C gekühlt und unter starkem Rühren mit einem Ankerrührer (2000 U/min; Rührwerk RZR der Fa. Heidolph) und guter Kühlung innerhalb von 200 s mit 177 g technischer Bleichlauge (Gehalt ca. 1,8 M, pH 9,5 wurde durch
15 Zugabe von 2 N Schwefelsäure eingestellt) versetzt. Dabei bildete sich eine suspensionsartig weiße Mischung, in welcher die Siliconöltröpfchen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 100 bis 150 µm in der kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert waren. Nach ca. 5 min. wurden die
20 Phasen getrennt und die das Produkt enthaltende organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute (Standardanalyse): 96 % Si-gebundene 2-Formylethyl-Gruppen, 4 % nicht umgesetzte Hydroxypropyl-Gruppen.

25 **Vergleichsversuch zu Beispiel 1:**

Beispiel 1 wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, dass statt des Anker- oder Propellerrührers ein Magnetrührer (IKAMAG® RCT der Fa. IKA Labortechnik) mit zylindrischem Magnetrührstäbchen (L: 25 mm) zum Einsatz kam und mit 1000
30 U/min gerührt wurde. Die sich bildende Dispersion ist deutlich grobteiliger und weist eine durchschnittliche Partikelgröße der Siliconöltröpfchen von größer 500 µm auf. Nach Abtrennung der Produktphase wurde die organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute (Standardanalyse): 46 % Si-gebundene 2-

Formylethyl-Gruppen, 54 % nicht umgesetzte Hydroxpropyl-Gruppen.

Beispiel 2:

5 121 g eines 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von 1,25 %, 950 mg (5,5 mmol) 4-Hydroxy-TEMPO, 50 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und 1135 mg (11 mmol) Natriumbromid wurden auf -10°C gekühlt und unter starkem Rühren
10 und gutem Kühlen rasch mit 77 g technischer Bleichlauge (Gehalt ca. 1,9 M, pH 9,5 wurde durch Zugabe von 2 N Schwefelsäure eingestellt) versetzt. Nach ca. 15 min. wurden die Phasen getrennt und die das Produkt enthaltende organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute
15 (Standardanalyse): 95 % Si-gebundene 2-Formylethyl-Gruppen, 5 % nicht umgesetzte Hydroxpropyl-Gruppen.

Beispiel 3:

Die Reaktion wurde analog zu Beispiel 2 mit 100 g der in
20 Tabelle 1 weiter spezifizierten, seitenständig 3-Hydroxypropyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen mit Trimethylsilylendgruppen wiederholt, wobei die in der Tabelle genannten Mengen an 4-Hydroxy-TEMPO, gesättigte NaHCO₃-Lösung, Natriumbromid und Bleichlauge zum Einsatz kamen. Am Ende der
25 Reaktion wird die Reaktionsmischung mit 10%iger HCl(aq.) neutralisiert (pH=6-7). Nach Abtrennen der siliciumorganischen Phase, Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Filtration erhält man das seitenständig Formylethyl-funktionalisierte Polydimethylsiloxan mit
30 Trimethylsilylendgruppen als fast farbloses, klares Öl.

Tabelle 1.

Beispiel	3a	3b	3c
OH-Gehalt [%]	1,34	0,85	0,6
4-OH-Tempo [g]	0,8	0,5	0,375

NaHCO₃-Lsg. [mL]	45	30	20
NaBr [g]	1,0	0,6	0,45
Reaktionszeit [min]	15	25	35
Ausbeute	98,2	96,4	95,5

Beispiel 4:

Analog zu den Beispielen 3 wurden 100g eines linearen Polydimethylsiloxans mit - wie in Tabelle 2 weiter spezifiziert - seiten- oder endständigen Carbinolgruppen (Carbinol-Öl) zu den entsprechenden Formyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen umgesetzt.

Tabelle 2.

Carbinol-Öl	Substituent	Substitutionsart	OH-Gehalt [%]
A	Polyoxyalkylenrest -C ₃ H ₆ -(C ₂ H ₄ O) ₆ -(C ₄ H ₈ O) ₁₄ H	Seitenständig	0,7
B	Polyoxyalkylenrest -C ₃ H ₆ -(C ₂ H ₄ O) ₂₀ -(C ₄ H ₈ O) ₂₀ H	Seitenständig	0,48
C	3-[2-Ethyl-3-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-propoxy]-propyl	alfa,omega-endständig	1,55
D	4-Hydroxy-2-methyl-butyl	Seitenständig	0,44
E	3-Hydroxypropyl	Monofunkt.	1,02

10

Tabelle 3 illustriert die Synthesebedingungen.

Tabelle 3.

Beispiel	4a	4b	4c	4d	4e
Carbinol-Öl	A	B	C	D	E
zusätzliches LSM	-	Toluol	-	-	Ethylacetat
4-OH-Tempo [g]	0,44	0,30	0,98	0,275	0,33
NaHCO₃-Lsg. [mL]	25	15	52	15	18
NaBr [g]	0,52	0,36	1,17	0,33	0,39
Reaktionszeit [min]	30	45	12	35	10

Ausbeute	96,3	97,6	92,4	98,1	95,9
----------	------	------	------	------	------

Beispiel 5:

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

5

Lösung 1: In 1000 g 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 0,5 mmol pro g wurden 430 mg (2,5 mmol, 1,0 Mol %) 4-Hydroxy-TEMPO gelöst.

10 Lösung 2: 2 l Natriumhypochloritlösung (technische Bleichlauge) wurden mit ca. 80 ml 20 proz. Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. Gehalt ca. 1,9 M.

Lösung 3: 84,9 g NaBr in 313 ml Wasser.

15

Mittels Dosierpumpen wurden die Lösungen 1, 2 und 3 aus Reservoirs über ein statisches Mischelement synchron in ein als Spirale gewickeltes 20 m langes Titan-Rohr (Innendurchmesser 3 mm, Außendurchmesser 4,1 mm) gepumpt. Die Pumprate betrug für

20

die Lösung 1 400 ml/min, für die Lösung 2 130 ml/min und für die Lösung 3 0,5 l/h. Die Reaktionsmischung wurde in einem Behälter aufgefangen und ggf. mit Essigester verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Filtration

25

erhielt man das endständig Formylethyl-funktionalisierte Polydimethylsiloxan als fast farbloses, klares Öl. Ausbeute: 90 % Siliconöl mit Si-gebundenen 2-Formylethylgruppen (quantitative NMR-Analyse).

30 **Beispiel 6:**

Mit dem in Beispiel 5 verwendeten 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten Polydimethylsiloxan wurden weitere Oxidationen im Batch-Modus durchgeführt. Verwendete Reagentien, Versuchbedingungen und Ausbeuten siehe Tabelle 4.

35

Tabelle 4.

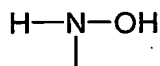
Katalysator / Cokatalysator (Mol %)*	Oxidations- mittel (Mol%.)*	Reaktionsmedium	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- dauer	Ausbeute (%)
4-Hydroxy-TEMPO (1), KBr (1)	NaOCl (120)	Ethylacetat/Wasser	20	5 min.	95
4-Hydroxy-TEMPO (2,5), KBr (1)	NaOCl (120)	ohne org. Solvens	10 bis 25	3 min.	92
4-Acetamido-TEMPO (2)	NaOBr (110)	Toluol/Wasser	10	2 min.	97
TEMPO (0,1)	N-Chlor- succinimid (1,1)	CH ₂ Cl ₂	5	20 min.	98
TEMPO (1)	PhI(OAc) ₂ (110)	CH ₂ Cl ₂	20	2 h	80
TEMPO (1)	KHSO ₅ (110)	CH ₂ Cl ₂	20	5,5 h	75
TEMPO (1), Bu ₄ N ⁺ Br ⁻ (2)	Oxone (200)	CH ₂ Cl ₂	20	1,2 h	70
TEMPO (1)	m-Chlor-per- benzoesäure	CH ₂ Cl ₂	5	35 min	75
4-Hydroxy-TEMPO (5), CuCl (10)	O ₂	DMF	25	3 h	90
TEMPO (10), Laccase (1000 nkat./g Siloxan)	O ₂	Acetonitril/0,1 M NaOAc (pH 5,0)	38	2 d	70
TEMPO (10), Laccase (1000 nkat./g Siloxan)	O ₂	THF/0,1 M NaOAc (pH 5,1)	39	3 d	71
TEMPO (10), Laccase (500 nkat./g Siloxan)	O ₂	ohne org. Solvens	40	2 d	65
TEMPO (2,5), RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (2,5)	O ₂	ohne org. Solvens	100	5 h	90

* bezogen auf die molare Menge an vorhandenen Carbinolgruppen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden
 5 Organosiliciumverbindungen
 durch Oxidation von Carbinolreste-aufweisenden
 Organosiliciumverbindungen

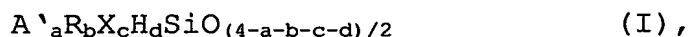
mit Hilfe eines Mediators ausgewählt aus der Gruppe der
 aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und
 10 aromatischen NO-, NOH- und



-haltigen Verbindungen

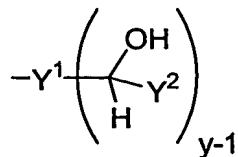
und eines Oxidationsmittels.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
 Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche
 enthaltend Einheiten der Formel



eingesetzt werden,

wobei A' gleich oder verschieden sein kann und einen Rest
 der Formel



(II)

bedeutet,

Y¹ einen zwei- oder mehrwertigen, linearen oder cyclischen,
 verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet,
 der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N,
 30 O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

Y² ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen linearen oder
 cyclischen, verzweigten oder unverzweigten, organischen

Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, y entsprechend der Wertigkeit von Rest $Y^1 \geq 2$ ist, R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

X gleich oder verschieden sein kann und ein Chloratom, ein Rest der Formel $-OR^1$ mit R^1 gleich Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch Einheiten $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^1-$, $-O-C(O)O-$, $-O-C(O)NR^1-$, $-NR^1-C(O)-NR^1-$, $-NR^1-$, $-(NR^1_2)^+-$, $-O-$, $-S-$, $=N-$ unterbrochen und mit Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder die Gruppe A' bedeutet,

a 0, 1 oder 2 ist

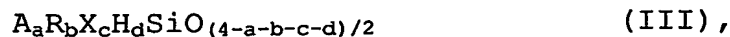
b 0, 1, 2 oder 3 ist,

c 0, 1, 2 oder 3 ist, und

d 0, 1, 2 oder 3 ist,

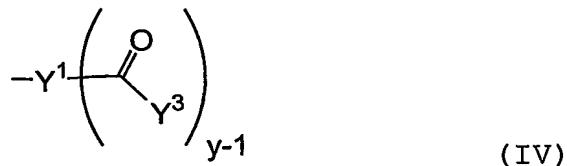
mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c+d \leq 4$ ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (I) pro Molekül mindestens einen Rest A' aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche enthaltend Einheiten der Formel



erhalten werden,

wobei A gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel



5

bedeutet,

Y^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, und

10

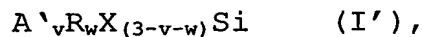
Y^1 , R, X, a, b, c, d und y die im Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c+d \leq 4$ ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (III) pro Molekül mindestens einen Rest A aufweisen.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel

20



25

wobei A' , X und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

w 0, 1, 2 oder 3 ist,

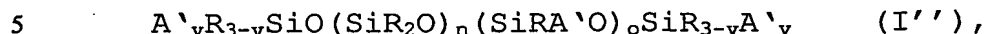
mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest

30

A' enthalten,

eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A' und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

10 n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

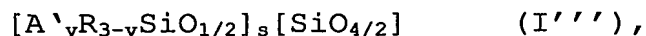
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500, ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A' enthalten,

15 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel

20



wobei A' und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

25

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist,

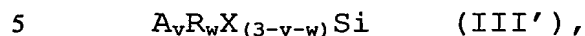
s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4 bis 4, annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten $[A'_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$ pro Q-Einheit $[SiO_{4/2}]$ beschreibt,

30

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A' enthalten,

eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A, X und R die in Anspruch 3 dafür angegebene Bedeutung haben,

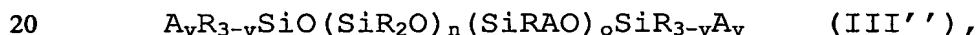
v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

10 w 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten, erhalten werden.

15

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A und R die in Anspruch 3 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

25 n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

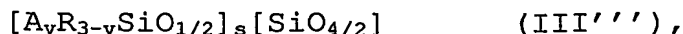
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500, ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten,

30 erhalten werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel

35



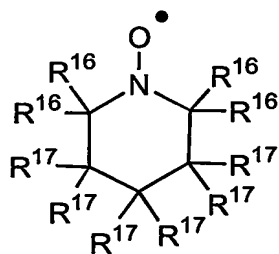
wobei A und R die in Anspruch 3 dafür angegebene Bedeutung
5 haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist,

s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4
bis 4, annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten $[A_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$
pro Q-Einheit $[SiO_{4/2}]$ beschreibt,

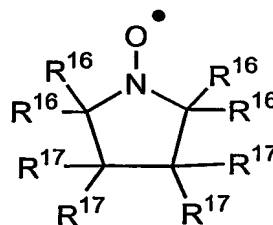
10 mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest
A enthalten,
erhalten werden.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, dass als Mediator Nitroxyl-Radikale der
Formel



(XI)

oder



(XII)

wobei

25 R^{16} gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -
Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und
Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Rest bedeutet, wobei

die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit
einem Rest R^{18} substituiert sein können, und die Aryl- C_1 - C_5 -
30 Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und
Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt,

verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{18} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{18} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl-Rest bedeutet,

R^{17} gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{12} substituiert sein können,

und die Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{12} ein- oder mehrfach substituiert sein können, und eine $[-CR^{17}R^{17}-]$ -Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkylsubstituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf. mit R^{12} mono- oder disubstituierten Vinylidenfunktion ersetzt sein kann,

und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{17}R^{17}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{17}=CR^{17}-]$, $[-CR^{17}=N-]$ oder $[-CR^{17}=N(O)-]$ ersetzt sein können,

wobei R^{12} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-,

Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet, eingesetzt werden.

5

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitroxyl-Radikale der Formeln (XI) und (XII) über einen oder mehrere Reste R¹⁷ mit einer polymeren Struktur verknüpft sind.

10

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Mediator solche ausgewählt aus der Gruppe von 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
15 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl und PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl)
20 eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Mediator in Mengen von 0,01 bis
25 100 Mol %, bezogen auf die Menge der in der eingesetzten Organosiliciumverbindung enthaltenen Carbinolgruppen, verwendet wird.

- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel solche eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe von Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Perborate und Persulfate, organische und anorganische
35 Persäuren, Salze und Derivate der Persäuren, Chlor, Brom,

Iod, unterhalogenige Säuren sowie deren Salze, z. B. in Form von Bleichlauge, halogenige Säuren sowie deren Salze, Halogensäuren sowie deren Salze, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ und N-Chlorverbindungen,

wobei sie gegebenenfalls jeweils in Kombination mit Enzymen eingesetzt werden können.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ein 2-Elektronen-Oxidationsmittel ist und in Mengen von 0,1 bis 125 Mol%, bezogen auf die Menge der in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen, verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Metalloxide oder Anoden von Elektrolysezellen eingesetzt werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.

18. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen zur Behandlung von Oberflächen.

19. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen in kosmetischen Formulierungen.

20. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als oberflächenaktive Mittel.

5

21. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als reaktives Intermediat für chemische Synthesen.

10

22. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als Radikalüberträger in radikalisch verlaufenden Polymerisationsprozessen.